

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 «Мікро та наносистемна техніка»
(код і назва)

на тему: Сенсори токсичних випаровувань на пористому кремнії

Виконав: студент VI курсу, групи ДП-71мп
(шифр групи)

Тимошенко Олексій Ігорович
(прізвище, ім'я, по батькові) _____ (підпис)

Науковий керівник ст. викл., к.т.н. Обухова Т.Ю.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

АНОТАЦІЯ

Загальний обсяг роботи складає 89 сторінок, кількість ілюстрацій — 23, таблиць — 25, джерел за переліком посилань — 26.

Летючі органічні сполуки (ЛОС) в урбанізованих зонах становлять значну частку газоподібних забруднювачів, спричинених вихлопними газами, випаровуванням нафтопродуктів та утилізацією органічних розчинників. ЛОС приймають участь у багатьох фотохімічних реакціях, що ведуть до шкідливих або навіть токсичних продуктів. Проте обсяги виробництва, де використовуються ЛОС, з кожним роком не тільки не зменшуються, а навпаки – підвищуються. Зважаючи на таку ситуацію, все більше приділяють увагу сенсорним методам отримання інформації про якість повітря. Серед переваг хімічних датчиків: низька вартість виготовлення, простий дизайн та можливість мініатюризації, а також відносно хороші метрологічні параметри, такі як чутливість, селективність, діапазон вимірювань, лінійність або час відгуку.

Метою роботи є створення сенсорів токсичних випаровувань на пористому кремнії. Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні завдання:

- розглянути теорію абсорбції та основні властивості пористого кремнію для обґрунтування вибору цього матеріалу;
- вибрати ЛОС, реакція сенсора на які буде досліджуватись, та обґрунтувати вибір;
- розглянути переваги та недоліки різних видів хімічних датчиків для вимірювання ЛОС;
- розробити сенсори токсичних випаровувань на пористому кремнії та визначити їх чутливість;
- провести кореляцію чутливості сенсорів з морфологією їх поверхні.

Об'єктом дослідження є сенсори токсичних випаровувань на пористому кремнії.

Предметом дослідження є вплив парів газів на електричні властивості сенсорів.

У роботі були використані наступні методи дослідження:

- вимірювання вольт-амперних характеристик зразків сенсорів;
- зняття залежностей струму від часу зразків сенсорів;
- вивчення морфології зразків сенсорів за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Наукова новизна полягає у кореляції чутливості зразків сенсорів з морфологією поверхні. Практичне значення одержаних результатів – розробка сенсорів токсичних випаровувань з певною чутливістю та селективністю в залежності від морфології поверхні.

Результати досліджень представлені на Міжнародній науково-технічній XI конференції молодих вчених «Електроніка-2018» та опубліковані у відповідному збірнику статей конференції.

Ключові слова: пористий кремній, датчик газу, леткі органічні сполуки, хеморезистор, адсорбція.

ABSTRACT

The total amount of work is 89 pages, number of illustrations — 23, tables — 25, bibliographic titles — 26.

Volatile organic compounds (VOCs) in urban areas make up a significant proportion of gaseous pollutants caused by exhaust gases, evaporation of petroleum products and the recycling of organic solvents. VOCs are involved in many photochemical reactions leading to harmful or even toxic products. However, production volumes, where VOCs are used, not only don't decrease every year, but on the contrary - increase. So more attention is paid to sensory methods for obtaining information on air quality. Among the advantages of chemical sensors: low cost of manufacture, simple design and miniaturization, as well as relatively good metrological parameters such as sensitivity, selectivity, measurement range, linearity or response time.

The purpose of the work is to create porous silicon sensors for toxic vaporization detection. To achieve the goal, the following tasks were set and solved:

- to consider the theory of absorption and the main properties of porous silicon;
- choose the VOC to which the sensor response will be investigated;
- to consider the advantages and disadvantages of different types of chemical sensors for VOC measurement;
- create porous silicon sensors for toxic vaporization detection and determine their sensitivity;
- correlate sensitivity of sensor with the morphology of the surface.

The object of the study is the porous silicon sensors for toxic vaporization detection.

The subject of the study is the effect of vapor gases on the electrical properties of sensors.

The following methods were used in the work:

- measurement of VAC of sensors;
- removal of current dependencies from the time of samples of sensors;
- studying the morphology of sensor samples using raster electron microscopy.

The scientific novelty of the obtained results is correlation of the sensitivity of sensor samples with the surface morphology. The practical value of the obtained results is the development porous silicon sensors for toxic vaporization detection with a certain sensitivity and selectivity, depending on the surface morphology.

The results of the research are presented at the XI International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Electronics-2018" and published in the collection of articles of this conference.

Keywords: porous silicon, gas sensor, volatile organic compounds, chemoresistor, adsorption.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	10
ВСТУП... ..	11
РОЗДІЛ 1 ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ	14
1.1 Теорія адсорбції.....	16
1.2 Основні властивості пористого кремнію.....	19
1.2.1 Фотолюмінесценція в por-Si	21
1.2.2 Здатність генерувати синглетний кисень	23
1.3 Класифікація пористого кремнію.....	25
1.4 Фізико-хімічні основи технології отримання por-Si	26
1.5 Застосування пористого кремнію.....	29
1.5.1 Кремній та інтегральні мікросхеми	29
1.5.2 Сенсори газу на пористому кремнії	30
1.5.3 Кремнієві сонячні батареї	31
1.5.4 Використання кремнію в паливних елементах.....	32
1.5.5 Інтегральна оптика.....	32
1.5.6 Перспективи використання пористого кремнію в медицині.....	33
РОЗДІЛ 2 ЛЕТКІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ	35
2.1 Бензол	35
2.2 Толуол	37
2.3 Ксилол	39
2.4 Бензин «Калоша»	40
2.5 Хімічні датчики для вимірювання ЛОС	42
2.5.1 Електрохімічні (амперометричні) датчики	43
2.5.2 Датчики типу оксид металу-напівпровідник	45
2.5.3 Недисперсні інфрачервоні датчики	48
2.5.4 Термічний датчик (пелістор)	49

2.5.5 Датчик фотоіонізації.....	51
2.5.6 Інші види датчиків	52
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	58
3.1 Методика вимірювань	59
3.2 Визначення селективності сенсорів	60
3.3 Характеристики сенсорів	64
3.4 Морфологія зразків	69
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ	72
4.1 Опис ідеї проекту	72
4.2 Технологічний аудит ідеї проекту.....	73
4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	74
4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту	80
4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	82
4.6 Висновки з проведеного аналізу.....	84
ВИСНОВКИ.....	85
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	87

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ГДК – гранично допустима концентрація.

ІМС – інтегральні мікросхеми.

ЛОС – леткі органічні сполуки.

МЕМС – мікроелектромеханічні системи.

НДІЧ – недисперсний інфрачервоний датчик.

ОМН – оксид металу-напівпровідник.

ПК – пористий кремній.

РЕМ – растрова електронна мікроскопія.

ФІД – фотоіонізаційний датчик.

ВСТУП

В останні десятиліття в зв'язку з розвитком промисловості екологічний моніторинг став невід'ємною частиною засобів зі збереження довкілля. Його розвиток неможливий без розробки нових датчиків різних неелектричних величин і, в тому числі, датчиків складу газів.

Початок практичного використання ефекту впливу газів на електричні властивості поверхні напівпровідників поклав в 1960-х роках Н. Тагучі. На основі керамічних SnO , він виготовив газочутливий пристрій, електроопір якого змінювався пропорційно концентрації деяких газів в повітрі, і запатентував його [1]. Прилад дозволяв контролювати вміст у повітрі H_2 , CO , CH_4 та ін. Японська компанія «Figaro» до сих пір щорічно випускає мільйони таких датчиків, і вони широко застосовуються, наприклад, в системах попередження вибухів при роботах з природним газом. Головна їхня перевага – можливість багаторазового використання (після десорбції газу при підвищеній температурі).

Пізніше було встановлено, що практично всі оксиди металів, які є напівпровідниками, мають газову чутливість. В даний час виготовляють датчики газів на основі SnO_2 , ZnO , NiO , CuO , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , WO_3 та інших оксидів [2]. Принцип їх дії заснований на тому, що в результаті фізичної адсорбції молекул газу на поверхні напівпровідника його поверхневий опір змінюється пропорційно числу адсорбованих молекул (або концентрації газу в повітрі).

Летючі органічні сполуки (ЛОС) в урбанізованих зонах становлять значну частку газоподібних забруднювачів, спричинених вихлопними газами, випаровуванням нафтопродуктів та утилізацією органічних розчинників. ЛОС приймають участь у багатьох фотохімічних реакціях, що ведуть до шкідливих або навіть токсичних продуктів. Летючі органічні сполуки можуть спричинити серйозні проблеми зі здоров'ям через те, що багато з них мають токсичні,

канцерогенні, мутагенні чи нейротоксичні властивості. Також вони можуть значно погіршити якість повітря. Більше того, в різних концентраціях ЛОС присутні у приміщенні, а більшу частину свого життя люди проводять саме там. За статистикою дорослий проводить близько 80% свого життя вдома, на робочому місці, в школі, ресторані, кінотеатрі, засобах громадського транспорту та ін.

Найбільше часу у приміщенні проводять престарілі люди та діти. Таким чином, через тривалий час впливу навіть відносно низька концентрація забруднюючих речовин, що присутні у повітрі приміщення, можуть становити небезпеку для здоров'я. Кількість забруднюючих речовин, що присутні у повітрі приміщення, зростає з деяких причин, а саме:

- герметичні споруди, що не забезпечують достатню кількість обміну повітрям;
- використання будівельних матеріалів з не до кінця визначеними властивостями,
- зменшення висоти та об'єму приміщень.

Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) визнала, що летючі органічні сполуки є найнебезпечнішими забруднювачами повітря в приміщенні. Якщо загальний вміст ЛОС в повітрі становить менше ніж 100 мкг/м^3 , то таке повітря вважається небезпечним. Серед 500 летких сполук, виявлених до теперішнього часу і присутніх у повітрі в приміщенні, лише декілька з них визнали патогенними. Незважаючи на це, багато з них спричиняють такі симптоми, як: алергія, головний біль, втрата концентрації, сухість та подразнення слизової оболонки носа, горла і очей тощо [3]. Набір цих симптомів має назву "Синдром хворої будівлі".

Якість повітря в приміщенні залежить від повітря ззовні та внутрішніх джерел, на кшталт:

- будівельні матеріали;
- оздоблювальні матеріали (фарби, лаки, шпалери, покриття підлог, піностиролові плити);
- процеси горіння, паління тютюну;
- засоби для чищення та зберігання.

Найбільшою групою небезпечних сполук є вуглеводні, включаючи ароматичні: бензол, толуол та ксилоли. Проте правильно оцінити зовнішнє та внутрішнє повітря не легке завдання. Повітря являє собою досить складну систему, що змінюється навіть за короткі проміжки часу. Спостерігається значний прогрес у винайденні аналітичних методів та інструментів, що є основою для отримання достовірної інформації про стан і якість приміщень та зовнішнього повітря. Однак цей прогрес веде до збільшення вартості моніторингу та оцінки якості повітря, що значно обмежує широке застосування. Тому шукають альтернативні способи отримання інформації про якість повітря. Особлива увага приділяється сенсорним методам [4].

За визначенням "хімічний датчик" є пристроєм, що отримує хімічну інформацію з навколишнього середовища та перетворює її в аналітично корисний сигнал. Серед переваг хімічних датчиків: низька вартість виготовлення, простий дизайн та можливість мініатюризації, а також відносно хороші метрологічні параметри, такі як чутливість, селективність, діапазон вимірювань, лінійність або час відгуку. Хімічні датчики для вимірювання вибирають в залежності від рівня концентрації ЛОС в повітрі. У випадку вимірювання вихлопних газів та повітря на робочому місці в приміщенні переважно застосовують хімічні датчики через їх практичні та економічні переваги.

РОЗДІЛ 1

ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ

Дослідження впливу різноманітних середовищ на електрофізичні властивості пористого кремнію та структур на його основі представляють інтерес для вивчення фізичних процесів, що протікають у ньому, а також є матеріалом для створення датчиків нанорозмірних об'єктів у різних середовищах.

Процес формування пористого кремнію (ПК) являє собою унікальний приклад самоорганізації. Це єдиний відомий фізиці твердого тіла випадок формування одночасно окремих нанорозмірних елементів та макроскопічного (об'ємного) матеріалу, що складається з співрозмірних з елементарною коміркою елементів. Важливу роль грає технологія виготовлення ПК, підбір травників, концентрації і т.д. Змінюючи техпроцес, можна отримувати ПК з різною морфологією та діаметром пір до декількох нанометрів у вигляді квантових ниток. Пори з діаметром більше 10 нм являють собою циліндричні двовимірні квантові ями (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Циліндрична двовимірна квантова яма[5]

Енергетична діаграма навколо пори кремнію з дірковою провідністю має такий вигляд (рис. 1.2):

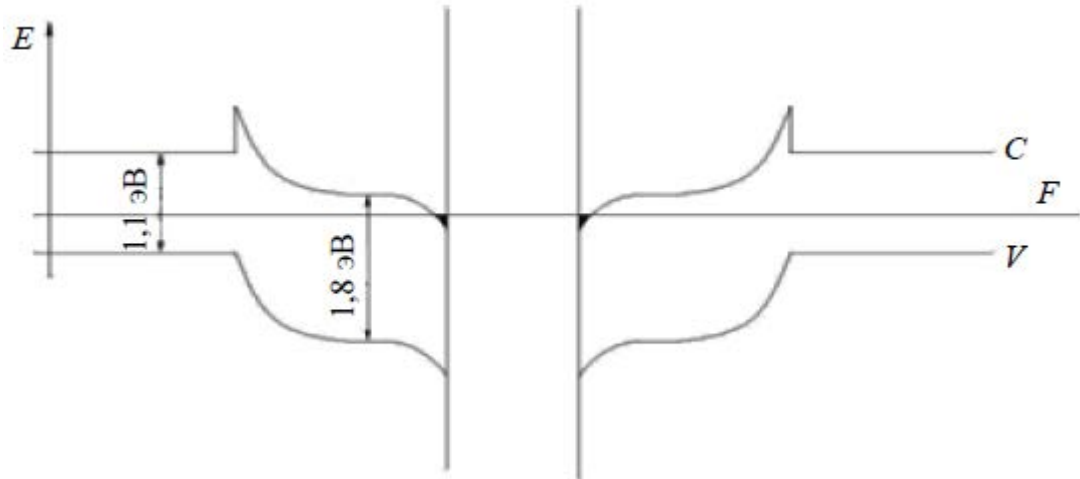


Рисунок 1.2 – Енергетична діаграма навколо пори кремнію з дірковою провідністю[5]

Наведена діаграма складається з ям і бар'єрів. Процеси переносу заряду в пористому шарі визначаються геометричними параметрами діаграми. Але на поверхню пористого кремнію можуть потрапити нанорозмірні об'єкти, що внесуть зміни в енергетичну картину. Тобто, наноб'єкти будуть втручатись в процес переносу заряду через пористий шар в електричному полі. Слід зазначити, що наноб'єкти з різним походженням будуть мати різні розміри. Таким чином, різні наноб'єкти по різному будуть вносити зміни в енергетичну діаграму. Енергетична взаємодія поверхні з адсорбованими об'єктами залежить від співвідношення розмірів пор і об'єктів. Отже, досліджуючи зміну електропровідних властивостей поверхні пористого кремнію можна визначити тип наноб'єктів.

1.1 Теорія адсорбції

Проведення вимірювань у газовому середовищі супроводжується процесом адсорбції. Адсорбцією називається згущення газоподібної або розчиненої речовини на поверхні розділу фаз. Газ або розчинену речовину в такому випадку прийнято називати адсорбтивом, а рідину або тверде тіло, що їх адсорбувало, – адсорбентом. Розрізняють адсорбцію газу в тверде тіло, адсорбцію розчиненої речовини на межі розчин/газ і адсорбцію розчиненої речовини на межі тверде тіло/розчин.

Адсорбція газу в тверде тіло є найпростішим випадком адсорбції, так як система газ/тверде тіло складається всього з двох компонентів. Тому адсорбція газу твердим тілом особливо зручна для теоретичного розгляду явища адсорбції.

Існує кілька теорій фізичної адсорбції. Першою виникла теорія мономолекулярної адсорбції. Вона була висунута в 1915 р американським ученим Ленгмюром [6].

Створюючи теорію, Ленгмюр спирався на припущення:

1. Адсорбція – це локальний ефект і викликана вона силами, схожими на хімічні.
2. Адсорбція молекул адсорбтива відбувається на активних центрах, що завжди присутні на поверхні адсорбента. Такими центрами можуть виступати піки та увзишся, присутні на будь-якій навіть на гладенькій поверхні. Відомо, що на поверхні кристалів вапняного шпату є виступи заввишки в $10^4 - 10^5$ см, навіть відполіровані дзеркала мають на поверхні виступи до $3 \cdot 10^{-7}$ см.
3. Кожен активний центр, адсорбуючи молекулу адсорбтиву, стає вже нездатним до подальшої адсорбції, внаслідок малого радіусу дії адсорбційних сил, що мають близьку до хімічної природу, і

здатності їх до насичення. Через це на поверхні адсорбенту може утворитись тільки мономолекулярний шар адсорбтива.

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами тільки протягом певного проміжку часу. Через деякий час в результаті флуктуації кінетичної енергії молекули відриваються від поверхні адсорбенту і переходять у газову фазу. Таким чином, активні центри можуть адсорбувати нові молекули, які також десорбуються, і т. д.
5. Ленгмюр не враховував сили взаємодії між адсорбованими молекулами. Тобто, за Ленгмюром час перебування молекул газу на активних центрах не залежить від того, зайняті молекулами газу сусідні активні центри чи ні.

На основі наведених вихідних положень Ленгмюра було запропоновано рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції, яке для адсорбції з розчинів має вигляд (рис 1.3):

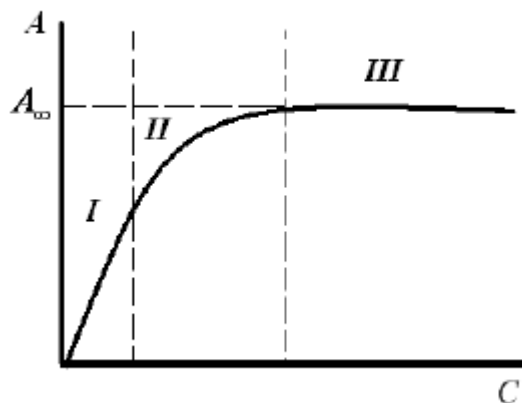


Рисунок 1.3 – Рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції [6]

На изотермі адсорбції Ленгмюра виділяють три ділянки:

- I. – область малих концентрацій, де величина адсорбції лінійно зростає зі збільшенням концентрації;
- II. – область середніх концентрацій;
- III. – область високих концентрацій, коли вся поверхня адсорбенту зайнята молекулами адсорбата .

Проте після утворення мономолекулярного шару, зв'язування адсорбтива з адсорбентом не припиняється.

Така узагальнена теорія була розвинена Брунауером, Еметом і Телером в 1935 –1940 роках щодо адсорбції парів. Вона отримала назву теорії БЕТ за першими літерами імен авторів [7].

Основні положення теорії БЕТ наступні:

- 1. На поверхні адсорбенту є певна кількість рівноцінних у енергетичному відношенні активних центрів, здатних утримувати молекули адсорбтива.
- 2. Для спрощення взаємодією сусідніх адсорбованих молекул в першому і наступних шарах нехтують. Обидва ці припущення відповідають ленгмюрській адсорбції на однорідній поверхні без взаємодії адсорбованих молекул.
- 3. Кожна молекула першого шару є можливим центром для адсорбції і утворення другого адсорбційного шару; кожна молекула другого шару є можливим центром адсорбції в третьому і т. д.
- 4. Передбачається, що всі молекули в другому і наступних шарах мають таку ж суму статистичних станів, як в рідкому стані (в загальному відрізняється від суми станів першого шару).

1.2 Основні властивості пористого кремнію

Пористий кремній – це цілий клас напівпровідникових матеріалів, властивості яких в значній мірі залежать від умов отримання і параметрів вихідного, як правило, монокристалічного кремнію.

Вперше пористий кремній був описаний у 1958 р. Тривалий час утворення пористих шарів в кремнії розглядалося як негативний побічний ефект, який супроводжує електрохімічне травлення кремнію в процесі електрополірування кремнієвих пластин. У 1975 році на основі пористого кремнію (ПК, *por-Si*) була розроблена технологія створення ізолюючих шарів в кремнії. У 1990р. Кенхемом була відкрита фотолюмінесценція *por-Si* у видимому діапазоні оптичного спектру [8].

Провідне становище кремнію в мікроелектроніці пов'язане з великою кількістю властивостей, які не представлені у інших напівпровідникових матеріалах. Як хімічний елемент кремній широко поширений в природі. Його вміст в земній корі становить 29,5%. Він технологічний, інертний в звичайних умовах, витримує високі температури, що супроводжують процес виготовлення приладів і інтегральних схем. Для створення діелектричних шарів не треба спеціально шукати діелектричні матеріали. При високих температурах в окислювальному середовищі на кремнії формується власний оксид SiO_2 , який добре виконує ізолюючі функції.

Атоми кремнію займають лише 25% обсягу кристалічної ґратки, в результаті чого матеріал має малу щільність ($2,32 \text{ г/см}^3$) і може бути сильно легованим елементами III і V груп. Кожен уведений в кристал кремнію атом III або V групи додає один носій заряду з позитивним знаком (дірку) або один електрон відповідно. Концентрація носіїв заряду в результаті легування може змінюватися в широких межах – від 10^{10} до 10^{21} см^{-3} . Великі значення коефіцієнтів дифузії легуючих елементів в кремнії дозволяють формувати

локальні області субмікронних і мікронних розмірів з дірковим (p-Si) або електронним (n-Si) типом провідності, сукупність яких і складає основу будь-якої інтегральної схеми або напівпровідникового приладу.

Однак монокристалічний кремній має і недоліки. Один з них пов'язаний з відносно невисокою рухливістю носіїв заряду (для електронів – $1500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, дірок – $600 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), що обмежує швидкодію приладів. Для цих цілей застосовують інший напівпровідник – арсенід галію GaAs, у якого рухливість електронів при кімнатній температурі становить $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а при температурі кипіння рідкого азоту (77 K) – $250\,000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В результаті з'явився новий технологічний напрямок, що одержав назву «арсенід-галієва мікроелектроніка». Серед таких технологічних прийомів найбільш доступним і дешевим є створення нанокристалів за допомогою витравлювання в монокристалах кремнію найдрібніших пустот, в результаті чого залишкові області кремнію можуть мати розміри в кілька нанометрів. Монокристалічний кремній, пронизаний мережею пор (порожнеч), отримав назву пористого кремнію.

Всі ці матеріали мають різні фізичні властивості, сфери застосування, добре сумісні і, взаємно доповнюючи один одного, забезпечують широкі можливості кремнієвої технології.

Основним параметром пористого кремнію є критерій «пористість». Під пористістю прийнято розуміти співвідношення обсягу всіх пор до цілого об'єму пористого шару зразка.

Слід зазначити, що внесок вільної енергії поверхні в вільну енергію пористого кремнію виявляється досить великим. Це помітно підвищує його хімічний потенціал. В результаті спостерігається різке зростання хімічної активності в окисно-відновних реакціях. Порівнюючи з об'ємним кремнієм, пористий може піддаватись гідролізу при кімнатній температурі вже в слаболужному середовищі. Таким чином, він має властивість біодеградації в живому організмі.

Отже, пористий кремній є перспективним матеріалом завдяки наступним характеристикам:

1. Багатофункціональність (можливість виготовлення з нього різних каналів, електродів і т.і.)
2. Технологічність (дозволяє виготовляти деталі від одиниць до сотень мікрон). На основі пористого кремнію створюють різні мікронасоси, сепаратори (газ-рідина), датчики тиску
3. Сумісність з технологіями сучасної мікроелектроніки. З'явилася можливість формувати батареї мікробних паливних елементів на єдиній підкладці, а також створювати накопичувач енергії (суперконденсатор)
4. Мала питома вага ($2,33 \text{ г/см}^3$)
5. Хімічна стійкість в кислому і нейтральному середовищах
6. Дешевизна

1.2.1 Фотолюмінесценція в por-Si

Останнім часом проводяться широкі дослідження оптичних і фотофізичних властивостей пористого кремнію. Наприклад, було встановлено вплив пористості зразка на показники заломлення пористого кремнію. На підставі цих досліджень були створені одномірні фотонні структури. Було встановлено, що молекули, адсорбовані на поверхні por-Si, впливають на показник заломлення і інтенсивність фотолюмінесценції. Цей факт був взятий за основу при проектуванні сенсорів різних молекул. На сьогоднішній день ефект лазеростимульованої десорбції широко застосовується у розробках новітніх методів мас-спектроскопії.

Найбільш цікавою властивістю пористого кремнію є фотолюмінесценція. Вона відбувається при кімнатній температурі. Відомо, що звичайний кремній

не має властивість люмінесценції. Також він є непрямозонним напівпровідником. Спектральний діапазон фотолюмінесценції пористого кремнію досить широкий. Залежно від свого розміру і ступеня окислення поверхні зразка por-Si може світитись від червоної до синьої областей спектра, при цьому в процесі окислення спектр ФЛ, як правило, зазнає синього зсуву. В деяких випадках окислені зразки пористого кремнію світяться навіть в ультрафіолетовому діапазоні.

Загальновизнаним на сьогоднішній день механізмом фотолюмінесценції пористого кремнію є модель квантоворозмірного обмеження. В її основі лежить припущення про часткове випрямлення зонної структури пористого кремнію, і зростанні енергії взаємодії електрона і дірки внаслідок їх сильної локалізації. Це призводить до утворення екситонів, які стійкі при кімнатній температурі. Ці ефекти збільшують ймовірність випромінювальної рекомбінації. Це спостерігається експериментально у вигляді появи фотолюмінесценції.

Існує ще ряд унікальних властивостей, притаманних пористому кремнію, крім фотолюмінесценції. Одним з таких є зміна показника заломлення в процесі травлення зразка Si . Так як характерний розмір пір мезо- і нанопористого кремнію істотно менше довжини хвилі електромагнітного випромінювання оптичного діапазону, такі зразки пористого кремнію можна розглядати як оптично однорідне середовище з ефективним показником заломлення меншим, ніж в монокристалічному кремнії. Слід відзначити, що показник заломлення звичайного кремнію змінюється в діапазоні від 1,6 – 1,9 [9]. В результаті окислення пористого кремнію можна домогтися матеріалу, який буде прозорий у видимій області.

Відомо, що ефективний показник заломлення пористого кремнію залежить від його пористості. За рахунок цього можливо його варіювати завдяки зміні щільності струму при травленні. На практиці цю можливість використовують для створення на основі por-Si одновимірних фотонних

структур типу брегівських дзеркал і мікрорезонаторів, які представляють собою порожнину між двома брегівськими дзеркалами.

На сьогоднішній день технологія травлення кремнію дозволяє створювати високорегулярні одномірні фотонні структури, в яких кількість шарів досягає декількох десятків. Варіюючи товщину шарів, яка повинна бути порядку довжини хвилі світла, і величину їх пористості можна домогтися створення якісних одновимірних фотонних структур, які можуть модулювати спектр електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні, а окислений por-Si дає можливість створення фотонних структур для видимого і навіть ультрафіолетового випромінювання. Такі структури часто використовуються в фотоніці. Крім цього, вони використовуються при створенні сенсорів, заснованих на ефектах зміни резонансних частот спектрів відбиття або фотолюмінесценції.

1.2.2 Здатність генерувати синглетний кисень

Як було сказано в попередньому розділі, при кімнатній температурі por-Si має високу фотолюмінесценцію. Це може використовуватись не тільки в оптоелектроніці, а й у біомедицині. У біомедицині ця особливість необхідна для створення люмінесцентних міток. Проведені раніше дослідження показали, що в зразках ПК в атмосфері кисню можливий процес фото сенсibilізованої генерації активної форми кисню – так званого синглетного кисню (синглет O), що пояснюється передачею енергії від екситонів, локалізованих в por-Si , до молекул кисню на їх поверхні [10]. Синглетним киснем прийнято називати два метастабільних стани молекулярного кисню. У ньому більш високі енергії, ніж в основному стані (в триплеті). Такі стани відрізняються спіном. Різниця між енергіями основного стану і синглет O відповідає переходам, близьким до інфрачервоного діапазону. Відомо, що в газовому стані синглет O

довгоживучий. При стандартних умовах період напіврозпаду становить приблизно 72 хвилини. Але є випадки, при яких тривалість життя знижується. Це відбувається при взаємодії з різними розчинниками.

Синглет O може брати участь в дуже складних реакціях. У фото динамічній терапії синглет O є основним активним компонентом. При його високих концентраціях виникає явище флюоресценції. Воно виникає при одночасній емісії 2 молекул синглет O при їх безпосередньому зіткненні.

Слід додати, що кисень, який був розчинений у біологічній рідині, має властивість легко адсорбуватись у поверхню пластини $por-Si$. Така поведінка може дозволити створення поблизу пористих частинок, які вводяться в організм, значущих у терапії концентрацій синглет O .

Для нанокристалів з найменшими розмірами генерація синглет O найбільш ефективна. Покриття їх поверхні повинно бути переважно водневим. Виявлено, що при збільшенні пористості $por-Si$, зростає ефективність. В ході біомедичних експериментів було встановлено, що завдяки використанню порошків пористого кремнію можна створити фотостабілізатори генерації синглет O . Це використовується у фотодинамічній терапії.

В області біології синглет O розглядається як одна з особливих форм звичайного кисню. Наприклад, синглетний кисень пов'язаний з окисненням холестерину в організмі та викликає розвиток змін в серцево-судинній системі. Вченими були виявлені факти того, що молекули синглет O є одними з найбільш важливих регуляторів клітинної життєдіяльності [11].

1.3 Класифікація пористого кремнію

1. За розміром (значенням діаметра) пори пористий кремній, як і інші неорганічні матеріали, прийнято класифікувати наступним чином:
 - Нанопористий кремній $D < 2 \text{ нм}$
 - Мезопористий кремній $2 \text{ нм} < D < 50 \text{ нм}$
 - Макропористий кремній $D > 50 \text{ нм}$
2. За формою поперечного перерізу пор
3. За орієнтацією пор
4. За формою дна пори
 - Кругле
 - Овальне
 - Не сильно вигнуте
5. За заповненням макропор мікропористим кремнієм
 - Незаповнені
 - Частково заповнені
 - Заповнені
6. За ступенем розгалуження пор
7. За зміною пористого шару з глибиною
 - Лише мікропористий шар
 - Макропористий шар з парами меншого діаметру при поверхні
 - Товстий макропористий шар

1.4 Фізико-хімічні основи технології отримання por-Si

Одним з основних методів отримання пористого кремнію є електрохімічне травлення монокристалів кремнію. Процес травлення здійснюється в спеціальній електролітичній комірці. В якості електроліту використовується розчин фтороводню.

Ця технологія отримання пористих шарів характеризується дешевизною, низькими температурами і повною сумісністю з кремнієвою технологією інтегральних мікросхем. Основною перевагою її є отримання шарів з заданими властивостями.

В залежності від необхідних властивостей, отримуваних в процесі травлення, варіюються такі технологічні параметри:

- Щільність струму j
- Час травлення t
- Режим роботи джерела живлення
- Склад електроліту

Крім цього, враховується вплив світла під час травлення (діапазони випромінювань, освітленість і т.д.).

При утворенні пористого кремнію враховуються такі характеристики, як ступінь пористості, розміри каналів пір і т.д. Вони безпосередньо визначаються типом провідності вихідного зразка кремнію, а також параметрами, перерахованими вище. Ці параметри не сильно залежать від кристалографічної орієнтації поверхні, але в силу анізотропного характеру поширення пор вона впливає на мікроструктуру утворюваного пористого шару.

Для створення мезо- і мікропористого кремнію зазвичай використовуються кристали, кристалографічний напрям яких $\langle 100 \rangle$. Тобто, шари, отримані в пластинах з таким вихідним напрямком кристалографії,

мають найбільшу впорядкованість. Пори таких пластин мають слабе розгалуження. Вони розташовуються уздовж нормалі до поверхні.

Однією з істотних особливостей є електропровідність вихідної пластини монокристалічного кремнію і рівень її легування. Залежно від часу травлення, змінюється товщина шару пористого кремнію. Ця залежність носить лінійний характер і може змінюватися від часток до сотень мікрометрів.

Знаючи площу пластини S і струм анодування I_a , визначаємо щільність анодного струму з формули:

$$j = I_a/S. \quad (1)$$

Крім щільності струму, структура пористого кремнію визначається також складом електроліту. Найбільш часто використовується розчин HF (плавикова кислота) різної концентрації. Також в електроліт вводять різні домішки. Такими домішками можуть бути одноатомні спирти, вода та ін.

Домішки вводять для збільшення змочуваності поверхні, так як чиста поверхню пластини кремнію гідрофобна. Для збільшення інтенсивності травлення в електроліт додають азотну кислоту.

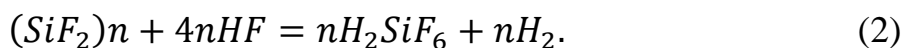
Після процедури травлення на внутрішню поверхню пористого зразка можуть бути винесені продукти електрохімічних реакцій. До них відносять аморфний кремній, різні оксиди і гідриди кремнію. У сучасних технологіях отримання por-Si відомі різні склади електролітів.

Основні дослідження спрямовані на механізм утворення пор у пластині кремнію. Відомо, що пороутворення є початковою фазою активного анодного процесу. Він відбувається у вузькому діапазоні анодних зсувів. Основна причина появи пор – це локальний пробій шару об'ємного заряду або шару діелектричної фази. Виникає просторова взаємодія каналів пор, що проростають. Відбувається формування скелета пористого кристала. Внаслідок цього відбуваються електрохімічні (з протіканням струмів) і хімічні (хімічна

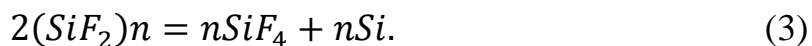
взаємодія без протікання струмів) процеси. Вони протікають на дні утворюваних пор. В результаті цих процесів, відбувається формування гідридного покриття, яке в свою чергу призводить до відриву рівня Фермі по всій площі кристала. Знижується висота потенційного бар'єру, виникає електрохімічна реакція.

Існує ще одна теорія. Вона заснована на реакціях нуклеофільної взаємодії (в даному випадку заміщення). На поверхні кристала утворюється хемосорбційний шар, тому нуклеофільні процеси починають протікати циклічно. Це відбувається при падіннях напруги на межі розділу електроліт/напівпровідник. Виникає перенесення хімічного зв'язку кожного атома зовнішнього шару на найближчий насичений атом внутрішнього шару. В результаті відбувається розрив хімічних зв'язків. Таким чином, від кристала відділяється група полімерів, які включають в себе два суміжних шари ґратки. Здійснюється процес травлення. Зовнішнім джерелом створюються електрони, які далі вивільняються. Завдяки цим електронам і відбувається протікання анодного струму.

Із електроліту надходять аніони. Вони заселяють незаповнені зв'язки, що завершує цикл. Відбувається реалізація неповного окислення напівпровідника. Зростання пор на пластинах кремнію супроводжується вивільненням ланцюжків полімерів з атомів. Кожен з них утворює зв'язок з атомом фтору. Надалі при контакті з електролітом утворюються кінцеві продукти реакції (повне окислювання кремнію і виділення водню):



Паралельно протікає процес утворення полімерного продукту. Він частково зберігається на стінках пор:



Проходячи всередину кристала, пори починають розростатись. Формується структура гілки, утворюється фронт, по якому рухаються пори. Цей фронт здатний проникати всередину кристала на сотні і тисячі мікрон.

1.5 Застосування пористого кремнію

Широкий спектр застосувань ПК обумовлений розмаїттям властивостей отримуваних пористих шарів, що залежать від діаметра пор, величини пористості, структури і товщини пористого шару, фазового складу внутрішньої поверхні пор.

1.5.1 Кремній та інтегральні мікросхеми

Широкі можливості застосування пористого кремнію в напівпровідниковій електроніці обумовлені його унікальними властивостями і, насамперед, високою фізико-хімічною активністю при збереженні вихідної монокристалічної структури. Крім того, технологія пористого кремнію повністю сумісна з кремнієвої технологією інтегральних мікросхем (ІМС) і технологією мікроелектромеханічних систем (МЕМС).

У ІМС і МЕМС широке застосування знаходять різні мембрани, мости, консольні балки та ін. Майже всі конструкції кремнієвих мікроструктур отримують хімічним травленням кремнію по складному малюнку в об'ємі монокристалу. Розвинена система пор призводить до великої ефективної поверхні ПК і, як наслідок, його підвищеної хімічної активності. Це в свою чергу веде до збільшення швидкості хімічних реакцій за участю пористого матеріалу в 10-100 разів у порівнянні з монокристалічним кремнієм і зниження шкідливого впливу від тривалого травлення, яке може привести до руйнування

мікросистемного елементу. Таким чином, застосування ПК в якості жертвних областей з подальшим видаленням в розчинах NaOH дозволяє оптимізувати процес виготовлення мікромембран в кремнії. Пористі шари на основі кремнію є також хорошими жертвними шарами і в літографічних процесах. ПК характеризується рівною поверхнею, тому він служить хорошою підкладкою при нанесенні тонких шарів.

Пористий кремній використовується в напівпровідниковій електроніці для формування товстих діелектричних плівок, структур типу кремній-на-ізоляторі (КНІ), глибоких легованих шарів, для здійснення ефективного гетерування домішок. Все це завдяки переважно монокристалічній структурі і можливості отримання шарів пористого кремнію з заданими електричними властивостями.

1.5.2 Сенсори газу на пористому кремнії

Висока хімічна активність ПК через значну розгалуженість поверхні ПК підвищує інтерес до дослідження чутливості пористого кремнію до різних хімічних реагентів. Роботи зі створення різних газових сенсорів на основі пористого кремнію знаходяться на стадії досліджень і розробок.

Існують датчики вологості на основі пористого кремнію. Робочою поверхнею такого датчика виступає шар окисленого пористого кремнію, на поверхню якого наносяться певним чином електроди. Внаслідок високої ефективності такої поверхні, волога може швидко проникати в діелектрик під електроди і осідати на поверхні оксиду кремнію. Зміна вологості середовища визначається різницею значень провідності або ємності приладу. Датчики вологості можуть бути як дискретними, так і в інтегральному виконанні. В інтегральному виконанні датчик вологості може бути зроблений в єдиному технологічному циклі з біполярним транзистором.

У разі хімічної модифікації поверхні пористого кремнію (наприклад, окисненням) можна отримати структури, які будуть чутливі до CO_2 . Концентрацію CO_2 визначають за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії.

Використовуючи травники з різним ступенем агресивності, що призводить до відмінностей в мікроструктурі і величині пористості одержуваних зразків, результаті отримуємо відмінності в електропровідності структур. Застосовуючи в якості електроліту для травлення ПК HF низьких концентрацій (близьких концентрації для режиму електрополірування пластин кремнію), були отримані структури, що мають високу чутливість до NO_2 .

Структури на основі частково окисленого пористого кремнію мають високу чутливість до впливу ацетону і сірководню. Такі структури можуть бути основою для розробки сенсорів різних газових середовищ.

1.5.3 Кремнієві сонячні батареї

Для підвищення ККД кремнієвих сонячних батарей потрібно забезпечити мінімальні оптичні втрати на відбиття. Відомо, що полірований монокристалічний кремній поглинає приблизно 60% енергії падаючих на нього сонячних променів. Зазвичай для зменшення оптичних витрат застосовують антивідбивне покриття, що виконують з SiO , TiO_x , Ta_2O_5 , ZnS і GeO_2 . Максимальне зменшення оптичних витрат (до 8,5%) для сонячних батарей дає антивідбивне покриття з моноокси кремнію. Експерименти, що проводились в Національній фізичній лабораторії в Нью-Делі (Індія) показали, що покриття з ПК знижує оптичні втрати кремнію з 37% до 8%. Таке значення практично збігається з ефективністю покриття з SiO , осадженого на кремнії випаровуванням у вакуумі, при цьому формувати плівки ПК набагато простіше і дешевше. Крім того, пористість антивідбивного покриття з моноокси

кремнію дозволяє створювати контакти через пористий шар. Виготовлення ПК дозволяє змінювати профіль р-п-переходу і оптимізувати роботу сонячних батарей.

1.5.4 Використання кремнію в паливних елементах

У паливних елементах пористий кремній може бути використаний в якості композитних протонообмінних мембран, а також в якості електродів паливного елемента (катода, анода) в складі монолітної паливної комірки та ін. Для органічних полімерних мембран, що володіють високою протонною провідністю і здатністю працювати при кімнатній температурі без додаткового зволоження, істотним недоліком є низька механічна міцність. Для подолання цієї проблеми створюють комбіновані протонопровідні мембрани, коли в пористу структуру кремнію вводять органічний протонопровідний електроліт.

1.5.5 Інтегральна оптика

В інтегральній оптиці використовують планарні світловоди, що являють собою плівкову структуру, в якій світло поширюється в шарі з високим показником заломлення, обмеженому з двох боків шарами з меншим показником заломлення (ефект повного внутрішнього відбивання). Для пористого кремнію такий показник залежить від пористості (чим більше пористість, тим менше показник заломлення). Тому формування багат шарових структур з різною пористістю дозволяє отримувати на їх основі хвильові елементи з низьким рівнем витрат. Витрати на поглинання можна додатково зменшити шляхом окислення шарів пористого кремнію.

1.5.6 Перспективи використання пористого кремнію в медицині

Por-Si перспективний в адресній доставці. Адресна доставка – це транспортування лікарського препарату безпосередньо в задану область тканини, органу або клітини. Por-Si використовується в такому випадку в якості матриці-носія, так званий наноконтейнер.

Як відомо, медичні препарати можуть викликати побічні ефекти. Тому їх доза обмежена. Цю проблему може вирішити пористий кремній через те, що він володіє однією з важливих властивостей, що зветься біосумісністю (враховуючи, що в організмі людини кремній посідає третє місце за поширеністю). Тому у медицині пористий кремній може використовуватись для адресної доставки препаратів.

Слід зазначити, що пористий кремній здатен до біодеградації. Ця властивість означає, що частинки не осідають в організмі, а досить швидко розчиняються.

Біодеградація проходить в три етапи:

1. Ліки «інкапсуюються» до наноконтейнера з пористого кремнію;
2. Відбувається доставка контейнера в необхідні органи і тканини;
3. Наноконтейнер розчиняється, вивільняючи препарат і дозволяючи йому діяти.

Пористий кремній також, згідно досліджень, здатний до біостійкості. Це процес, зворотній до біодеградації. Тобто, матеріал здатний певний час бути стійким до впливу на нього навколишнього середовища, але при цьому він повністю зберігає всі свої властивості.

Частки пористого кремнію, введені до організму, саморуйнується в нирках. При цьому утворюється ортокремнієва кислота, яка є нетоксичною.

В якості біосумісних контейнерів для доставки ліків використовують мезопористий кремній з розмірами пор від 5 нм і з великою пористістю (більше 50%). Саме ці розміри пор можуть помістити в собі досить великі молекули.

Також пористий кремній може бути використаний для лікування онкологічних захворювань. Його можна застосувати як біосенсор для визначення невеликих пухлин, для брахітерапії, щоб доставити радіоактивний ізотоп безпосередньо до пухлини. Кремнієві пластини можуть виступати в якості ефективних фотосенсибілізаторів синглетного кисню. Цей вид збудженого молекулярного кисню відрізняється високою хімічною активністю. Це обумовлює його застосування для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань. Дані, отримані дослідниками, говорять про те, що завдяки пористому кремнію з'явилася можливість зменшити число ракових клітин аж до 80%. При введенні в організм з раковими клітинами, вони опромінювались ртутної лампою.

Були зроблені висновки про те, що в процесі фотозбудження пористого кремнію виникає активний кисень, завдяки якому практично повністю пригнічується стрімке розмноження клітин пухлини.

У брахітерапії пористий кремній використовується в якості переносника ізотопів. Por-Si стійкий до радіації, і ця властивість робить його ідеальним кандидатом для даної галузі медицини, так як при перенесенні знижується вплив ізотопів на здорові частини організму [12].

РОЗДІЛ 2

ЛЕТКІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

2.1 Бензол

Формула бензолу – C_6H_6 . Ця горюча рідина має солодкуватий запах. Вона застосовуються в багатьох галузях промисловості.

Її застосовують для виробництва косметики, парфумерії, анілінових барвників.

Слід зазначити, що з бензолу отримують ароматичні вуглеводні, які використовують для виробництва гуми, пластмас, ліків, штучної шкіри та вибухівки.

Бензол входить до складу парафінових свічок (звичайних та ароматичних).

Речовинами на основі бензолу змочують всі водонепроникні тканини.

Цими галузями не обмежується використання бензолу, адже він хороший розчинник. Завдяки цій властивості C_6H_6 використовується, коли потрібно:

- виділити з рослин алкалоїди;
- виокремити фосфор і жир з кісток, м'яса, горіхів;
- перетворити йод в корисний розчин;
- розчинити гумові клеї, каучук, будь-які інші лакофарбові матеріали.

Бензол використовують у хімічистках для видалення найскладніших плям. Також він входить до складу світильних газів, реагентів для зварювання, спиртів і безлічі інших продуктів.

Бензол використовують в автомобільному паливі для підвищення октанового числа і зниження здатності до самозаймання.

Саме така широка поширеність цього газу й робить його особливо небезпечним.

Основна небезпека полягає в тому, що бензол сильно випаровується. Коли він змішується з киснем, що знаходиться в повітрі, то може утворитись потужна вибухова суміш.

Газ важчий за повітря, тому накопичуються у нижній частині приміщення. Це може викликати важкі отруєння організму.

При гострому отруєнні бензолом спостерігаються наступні симптоми:

- збільшення пульсу;
- низький тиск;
- нудота, запаморочення;
- короткотривале збудження, після якого настає повна апатія;
- судоми;
- втрата свідомості.

При тривалому та періодичному перебуванні в приміщеннях з перевищенням гранично допустимих концентрацій (ГДК), можуть виникнути симптоми хронічного отруєння бензолом:

- Астенічний стан.
- Поява кровоточивості ясен або носових кровотеч.
- Біль та ламкість в руках у стані спокою. В основному цей симптом проявляється, коли бувають контакти бензолу зі шкірою, адже канцероген може потрапити до організму не тільки через органи дихання, він так само може проникнути через шкіру.

Потрібно бути обережним з цим видом отруєння, бо симптоми не такі очевидні і до них можна просто з часом звикнути.

А наслідки можуть бути дуже небезпечними:

- виникнення раку;
- анемія;
- безсоння;
- порушення у роботі нервової та всіх інших систем;
- поява статевої дисфункції або навіть безпліддя.

2.2 Толуол

Толуол – це рідина без кольору, що також відома під назвою метилбензол. Речовина відрізняється характерним різким та їдким запахом. У природному середовищі толуол зустрічається в неочищеній нафті, а також досить часто виявляється у складі толуанського бальзаму. Метилбензол отримується у процесі каталітичного риформінгу бензинових фракцій нафти. Іншим методом отримання цієї токсичної речовини є його виділення в процесі перегонки деревної смоли.

Метилбензол – необхідний елемент при виготовленні бензолу. Таким чином, толуол – це дуже важлива сировина, що використовується в хімічній промисловості. Речовина має прекрасні властивості розчинника, тому ідеально підходить для більшості полімерів і лакофарбових складів.

Людина може визначити толуол по запаху, якщо концентрація речовини в повітрі складає 8ppm. За смаком рідина виявляється набагато раніше. При підвищеній концентрації толуол може завдати сильної шкоди будь-якому живому організму, тому при роботі з ним слід дотримуватися всіх запобіжних заходів.

В процесі випаровування рідина легко взаємодіє з повітрям і потрапляє в атмосферу. У разі випадкового розливу хімічного компонента або

нафтопродуктів, токсичні речовини проникають в підземні води і водойми. Такі розливи загрожують забрудненням ґрунту толуолом і бензолом. Забруднення такого роду найчастіше зустрічаються в зонах промислових звалищ і в місцях зливу промислових відходів.

Незважаючи на свої токсичні властивості, толуол дуже швидко випаровується в воді. Також він не залишається у ґрунті, бо переробляється численними мікроорганізмами. Ситуація докорінно змінюється, якщо рідина потрапляє у підземні води або на відкрите повітря. В таких місцях відсутня необхідна кількість мікроорганізмів, тому речовина просто не встигає перероблятися природним шляхом. У цьому випадку людина може запросто отримати отруєння. Рідка речовина легко проникає через шкіру і швидко потрапляє в кров. Якщо ж людина вдихала шкідливі випари, то толуол потрапляє в організм через дихальні шляхи, а потім в кров.

У повсякденному житті ми постійно стикаємось з результатами хімічного виробництва, до складу яких входить толуол. Це може бути бензин, гас, пічне паливо, барвники, розчинники, очисники і навіть косметика. Деяка кількість толуолу була виявлена в звичайному сигаретному димі. Так, середній курець викурює понад 1000 мікрограмів токсичної речовини в день. Співробітник заводу, на якому використовуються різні нафтопродукти, отримує ще більшу дозу випарів, яка становить близько 1000 міліграмів.

Уже протягом довгого часу вчені вивчають вплив толуолу на людський мозок. На жаль, результати досліджень не втішні. Коли токсична речовина потрапляє до організму, людина починає відчувати сильні головні болі і страждати від безсоння. Толуол порушує нормальну діяльність людського мозку, внаслідок чого знижуються розумові здібності потерпілого. У разі тривалого отруєння речовиною спостерігаються такі симптоми, як: постійна втома, втрата пам'яті, різке зниження апетиту. У якийсь момент людина просто втрачає контроль над своєю м'язовою і мозковою діяльністю.

Після тривалої взаємодії з толуолом у людини починаються проблеми зі слухом і зором. При хронічних отруєннях стає дуже складно розрізняти кольори. Саме тому кожен раз при роботі з клеєм протягом довгого часу думки починають плутатись, настає сонливість. На такі симптоми слід звернути увагу, так як людина може не тільки втратити свідомість, а й померти при подібному отруєнні.

Також толуол впливає на роботу нирок. Якщо вдихати токсин і при цьому вживати алкогольні напої, то інтоксикація буде в рази сильнішою.

2.3 Ксилол

Ксилол – своєрідний органічний розчинник. На основі ксилолу виробляють різні види пластмас, лаків, клейких речовин, фарб. Він міститься в деяких оздоблювальних матеріалах – лінолеумі, будівельних клеях, мастиці. Ксилол в малих концентраціях безпечний для здоров'я людей, проте великі дози завдають серйозної шкоди кровоносній системі, слизовій оболонці, викликають хвороби легенів і шкіри. Саме тому необхідно дотримуватись правил поведінки з будівельними матеріалами, що містять ксилол.

Ксилол за класом небезпеки для людського організму займає третє місце. При дуже великих концентраціях у повітрі ця речовина викликає у людей наркотичну залежність. Після цього виникає несприятливий вплив на нервову систему, роздратування шкірного покриву і слизової оболонки ока. За структурою, властивостями, складом і концентрацією ксилол відносять до класу вибухонебезпечних речовин. Він запалюється при температурі 450 градусів. Найголовніша небезпека – це те, що загасити цю речовину можливо лише за допомогою спеціально приготовленої хімічної піни.

Боятися ксилолу не варто, адже контакту з ним все одно не уникнути. Він міститься в лакофарбовій продукції, в самих різних будівельних матеріалах, лише в різних концентраціях. При проведенні ремонтних, будівельних робіт, необхідно дотримуватись техніки безпеки і звести контакт з ксилолом до мінімуму. Це допоможе уникнути важких захворювань, викликаних цією речовиною.

2.4 Бензин «Калоша»

Бензин «Калоша» – органічна сполука, похідна нафти, так званий нефрас (нафтовий розчинник). Складається з легких вуглеводнів.

«Калоша» – результат перегонки бензину, отриманого в результаті каталітичного риформінгу нафти або прямого відгону нафти з низьким вмістом сірки. Потім бензин проходить стадію видалення з нього ароматичних вуглеводнів (їх може бути не більше 2,5% від загального обсягу). Уже такий, деароматизований бензин піддається перегонці. Для «Калоши» збирають легкі фракції, що киплять в діапазоні температур $80 \div 120$ °C.

Речовина представляє собою летку прозору, маслянисту рідину з вираженням, хоча і не дуже сильним запахом нафтопродуктів. У воді не розчиняється, проте сама розчиняє багато органічних речовин і матеріалів. Дуже токсична, пожежо- та вибухонебезпечна. Складається з суміші різних вуглеводнів: нафтонових, парафінових, ізопарафінових і ароматичних. Вміст ароматичних вуглеводнів регламентується: їх може бути від 0,5 до 2,5 відсотків. Решти може бути не більше половини від загального складу. У «Калоши» повністю відсутні водорозчинні луги і кислоти, а також вода.

Офіційна назва «Калоши» – нефрас C2-80/120. Цифро-буквені позначення пояснюють, що даний вид нафтового розчинника містить суміш вуглеводнів, що киплять при температурі від 80 до 120 °C.

«Калоша» відноситься до 4-го класу небезпеки для людини і до 1-го класу пожежної небезпеки. Пари діють як наркотик, викликаючи з часом анемію, а також негативно впливають на центральну нервову систему. Контакт зі шкірою призводить до її сухості, може викликати роздратування, алергічні реакції, дерматити та екземи. Якщо реактив потрапив на шкіру, її слід добре промити водою.

Працювати з розчинником необхідно в добре вентильованому приміщенні з використанням засобів захисту: рукавичок, захисної маски і окулярів. При перевищенні ГДК у повітрі, наприклад, при аварії, слід скористатися протигазом. Максимальна температура, при якій можна працювати з розчинником – +75 °С.

Зберігають нефрас С2-80/120:

- в закритих, добре вентильованих приміщеннях, обладнаних світильниками у вибухозахищеному виконанні;
- в герметичній пластиковій, скляній або металевій тарі.

Для відкриття цистерн і бочок допускається використовувати тільки іскробезпечні інструменти. Заборонено застосування відкритого вогню поруч з реагентом. Палаючий розчинник гасять будь-якими засобами: дрібнорозпиленою водою, водяною парою, хімічної піною, інертним газом, азбестовим полотном.

Бензин «Калоша» використовують:

- У гумотехнічній промисловості (виготовлення труб і ременів, інгредієнт для приготування гумових клеїв).
- Як розчинник фарб, лаків, мастик, епоксидних смол на масляній, бітумній, етиленовій основі; для виготовлення поліграфічних фарб, фарб для тканин і шкір, електроізоляційних лаків.
- В електроніці та електротехніці, металургії, машинобудуванні: для промивання деталей, підшипників, вузлів автомобільних двигунів і

коробок передач, електронних плат; для знежирення перед фарбуванням або нанесенням захисних покриттів, перед консервацією; для видалення консервуючих покриттів.

- Для підготовки поверхонь з металу, тканини або шкіри перед покращенням; для зняття жирового шару з шкір.
- Для очищення оптичних приладів, столів в ювелірній справі. «Калоша» випаровується швидше, ніж ацетон, не залишаючи розводів і плям.
- Як паливо для каталітичних грілок, туристичних пальників, примусів, обігрівачів, запальничок, паяльних ламп. Завдяки чистоті палива прилади служать довше, тому що не засмічуються нагаром і кіптявою.

2.5 Хімічні датчики для вимірювання ЛОС

З комерційно доступних хімічних датчиків для виявлення летких органічних сполук можна виділити два основних класи: датчики для ідентифікації ризику вибуху, включаючи теплові датчики (пелістори) та датчики поглинання інфрачервоного випромінювання. Остання група, призначена для виявлення токсичних газів, що належать до ЛОС, включає електрохімічний, напівпровідниковий з твердим електролітом та фотоіонізаційні детектори (ФІД) [13]. Очевидно, основною метою виробників є розробка сенсора з найкращими селективними властивостями та низькою межею кількісного визначення (МКВ). На рисунку 2.1 представлений діапазон концентрацій ЛОС, присутніх у навколишньому середовищі, в повітрі на робочому місці у приміщенні та у вихлопних газах.

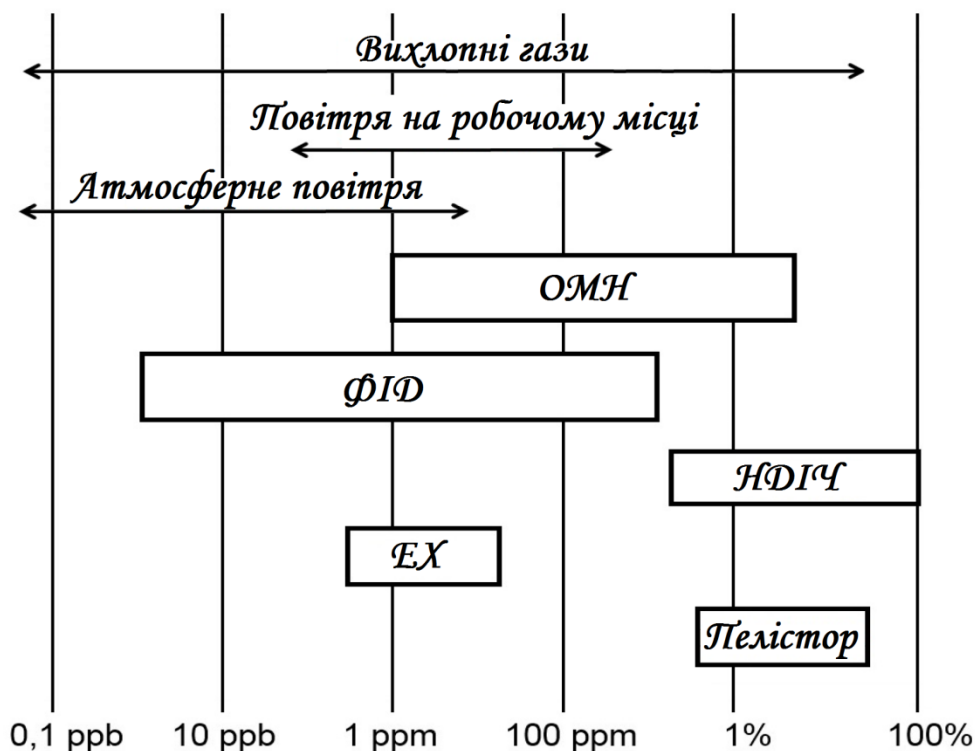


Рисунок 2.1 – Діапазон концентрацій ЛОС

2.5.1 Електрохімічні (амперометричні) датчики

У таких датчиках аналітичні частинки дифундують через мембрану (відокремлює середовище газу від внутрішнього електроліту) та внутрішній електроліт (найчастіше водний розчин сильних кислот або лугів, хоча суміші з апротонним розчинником також використовуються) на поверхню робочого електрода, поляризованого щодо електроду порівняння. Електрохімічна реакція відбувається на робочому електроді, тоді як на контер-електроді – реакція, що забезпечує електронний баланс. Результатом окисно-відновної реакції є генерація електричного струму, який є сигналом датчика. Цей сигнал пропорційний концентрації аналіту, присутнього безпосередньо поблизу датчика (газового середовища) [14]. На рис. 2.2 схематично зображено конструкцію електрохімічного датчика, виконаного у триелектродній версії з

робочим (вимірювальним) електродом, контер-електродом і електродом порівняння постійного потенціалу відносно робочого електрода.

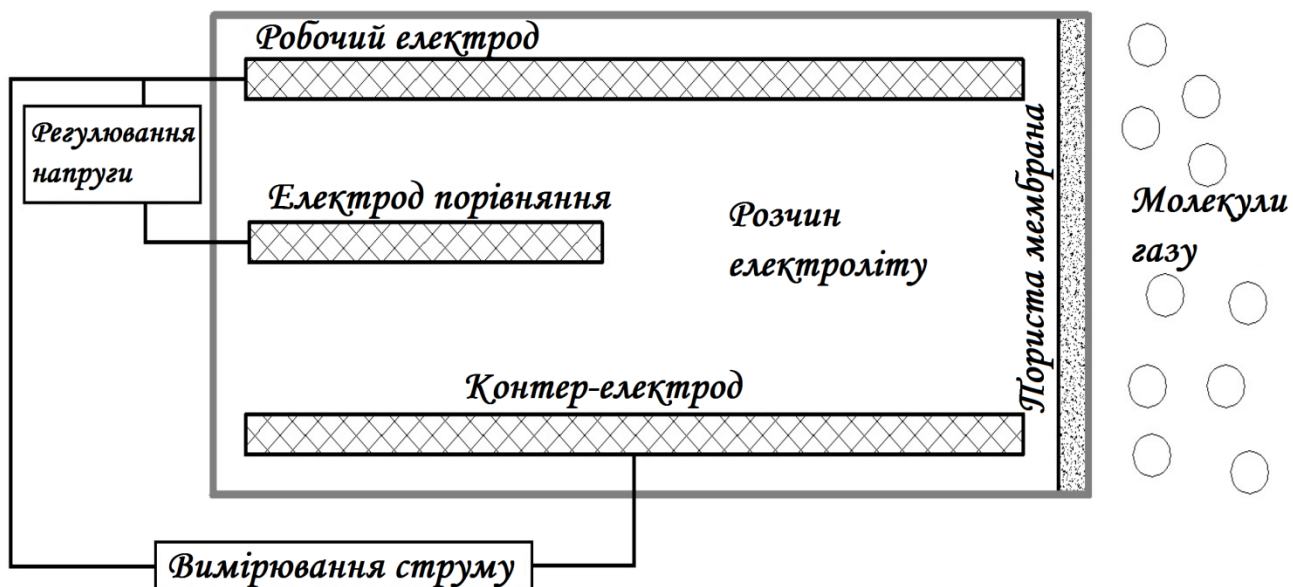


Рисунок 2.2 – Конструкцію електрохімічного датчика, виконаного у триелектродній версії з робочим (вимірювальним) електродом, контер-електродом і електродом порівняння

2.5.2 Датчики типу оксид металу-напівпровідник

У цих датчиках аналітичні частинки дифундують до поверхні рецептора, тобто оксиду металу (підтримується при відповідній температурі за допомогою нагрівача), де вони проходять хемосорбцію. Ця взаємодія призводить до зміни опору рецепторного елементу. На практиці використовуються два типи напівпровідників з оксидом металу:

- тип n (наприклад, ZnO , SnO_2), які змінюють опір рецепторного елементу у випадку присутності відновлювальних газів,
- тип p (наприклад, NiO , CoO), які змінюють опір рецепторного елементу у випадку присутності окислювальних газів.

Механізм вимірювання датчиків оксид металу-напівпровідник n-типу базується на феномені хемосорбції кисню, що міститься в повітрі на шарі оксиду металу. Молекули адсорбованого кисню захоплюються електронами з провідного шару напівпровідника. В результаті утворюються енергетичні бар'єри між зернами оксидів металів, які блокують потік електронів. Наслідком цього є збільшення опору хімічно чутливого шару датчика. Опір хімічно чутливого шару зменшується, коли з'являються молекули газу відновного характеру. Вони реагують з зв'язаним киснем, що веде до звільнення електронів. Зворотний принцип роботи відбувається для оксидів металів типу p, які ідентифікують окислювальні гази. Молекули газових сполук видаляють електрони з хімічно чутливого шару, утворюючи таким чином дірки (носії заряду).

Процес генерації сигналу (зміна опору) в напівпровідникових датчиках не повністю визнаний. Він комплексний і складається з ряду супутніх явищ: дифузії, хемосорбції та десорбції газів, каталітичних хімічних реакцій, електропровідності напівпровідників та поверхневих ефектів.

Чутливість датчика залежить від:

- товщини рецепторного шару та частинок каталітичного металу, поміщених на нього,
- температури рецепторного шару.

Рецепторний шар датчиків опору може бути:

- ультратонким (товщина від 5 до 100 нм)
- тонким (товщина від 100 нм до 1 мкм),
- товстим (товщина від 1 до 300 мкм).

Цей поділ має загальноприйнятий характер, оскільки використовуються не побічні виміри, а спеціальний метод, на основі якого приймається рішення щодо класифікації. Необхідні вимірювальні властивості отримуються за допомогою поверхневої модифікації елемента рецептора за допомогою:

- утворення ультратонких, дискретних структур,
- осадження тонких шарів, що мають компактну або мікропористу внутрішню структуру.

Для модифікації використовують матеріали, що включають наступні метали: Pt, Pd, Ag, Au, V, Ru, Rh, Ti, Co, In та оксиди: SiO_2 , Rh_2O_3 , RuO_2 , Ir_2O_3 , TiO_x , CuO , WO_3 , V_2O_5 .

Механізм роботи напівпровідникових датчиків сильно залежить від температури рецептора, оскільки цей параметр впливає на найважливіші етапи процесу вимірювання. Типова робоча температура цих датчиків знаходиться в діапазоні 500-900 К. Відповідну температуру забезпечують електронагрівачі.

Напівпровідникові датчики з суцільним електролітом знаходять багато застосування в газовому аналізі. Вони можуть бути використані для вимірювання вуглеводнів та їх похідних, спиртів, ефірів, кетонів, складних ефірів, карбонових кислот, нітроалканів, амінів або ароматичних сполук [15]. Схематичний дизайн датчика типу ОМН показано на рисунку 2.3.

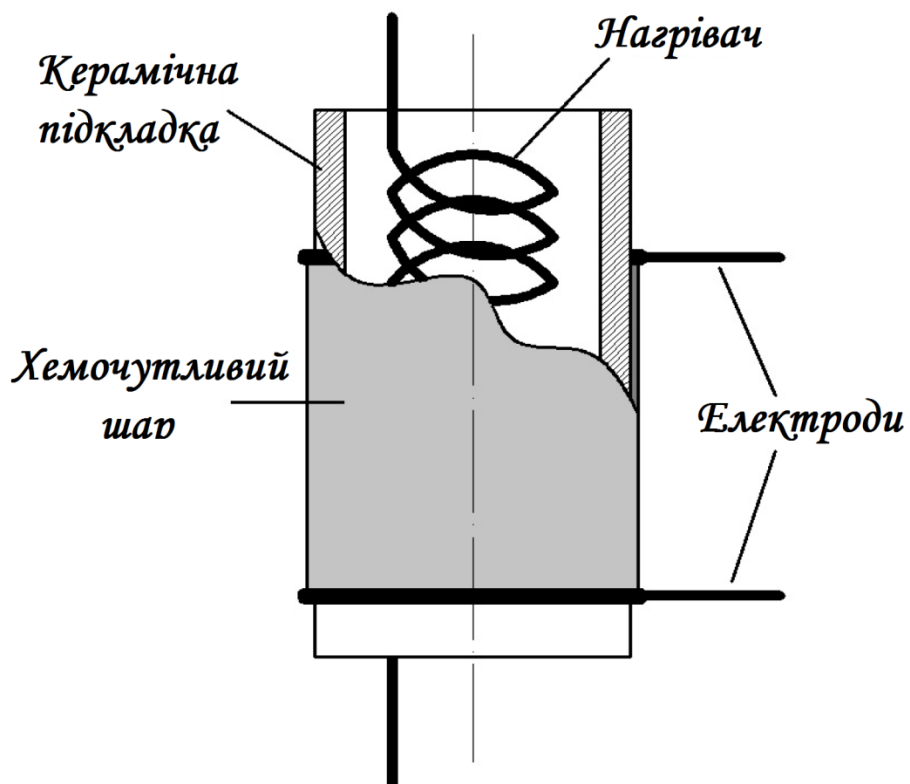


Рисунок 2.3 – Схема сенсора типу оксид металу-напівпровідник

2.5.3 Недисперсні інфрачервоні датчики

Горючі гази та пари з групи ЛОС мають характерно виражену криву поглинання інфрачервоного випромінювання. Розкид значень хвильового числа, характерних для певних функціональних груп ЛОС, наведено на рис. 2.4.

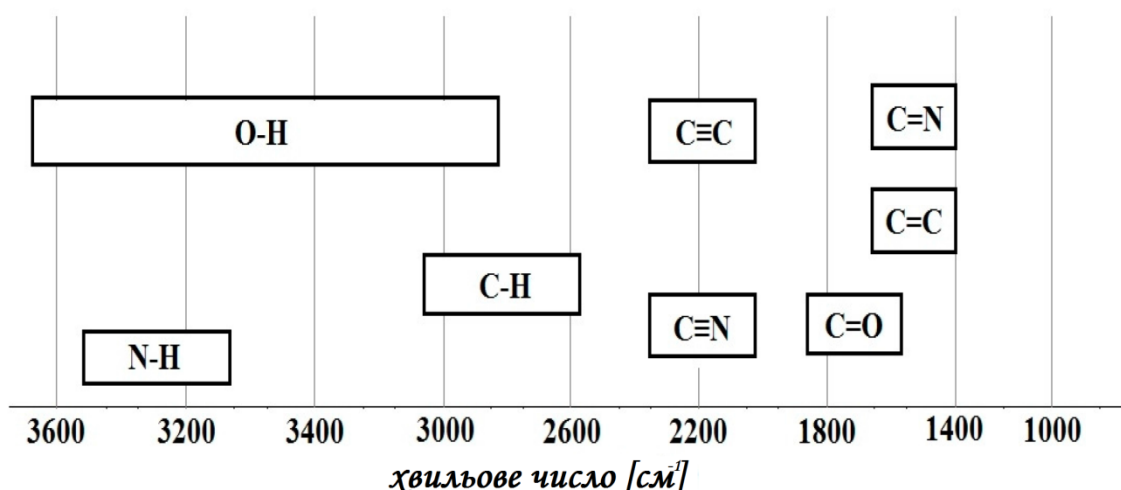


Рисунок 2.4 – Розкид значень хвильового числа для певних груп ЛОС

Принцип дії даного типу датчика полягає в установці джерела інфрачервоного випромінювання вздовж оптичної лінії з детектором. Коли досліджуваний газ з'являється у вимірювальній камері, він поглинає випромінювання певної довжини хвилі та, згідно з законом Бугера-Ламберта-Бейра, досягаючи детектора, спостерігається зменшення випромінювання, яке перетворюється в електричний сигнал. Інтенсивність інфрачервоного випромінювання зменшується, коли воно проходить через вимірювальну комірку. Таке зменшення інтенсивності світла пропорційно концентрації газів або легкозаймистих парів, що вимірюються [16]. Важливим елементом датчика є оптичний фільтр, що пропускає світло з визначеною довжиною хвилі, тим самим забезпечуючи селективність певного датчика. Деякі конструкції мають

додаткову (виносну) камеру, яка наповнена не абсорбуючим газом (як правило, азотом). У цьому випадку сигнал формується на основі різниці в показаннях детекторів обох камер. На рисунку 2.5 схематично зображено дизайн датчика типу недисперсних інфрачервоних випромінювань (НДІЧ).

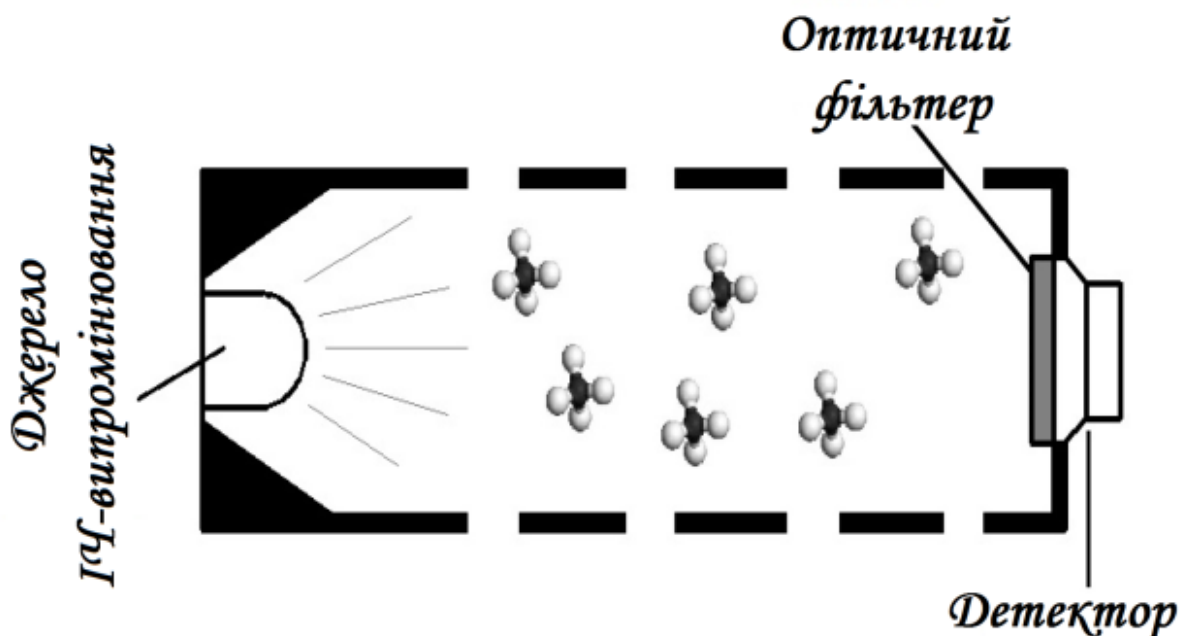


Рисунок 2.5 – Схематичний вигляд датчика типу НДІЧ

2.5.4 Термічний датчик (пелістор)

Вибух може спостерігатись у суміші вогненебезпечних газів та повітрі лише в точно визначеному діапазоні концентрацій. Нижня межа вибуху (НМВ) визначає мінімальну концентрацію речовини, яка може реагувати при швидкому процесі горіння. Верхня межа вибуху (ВМВ) визначає максимальну кількість палива, при якому суміш містить достатню кількість окиснику для ініціації вибуху. Значення НМВ і ВМВ відрізняються для різних речовин і, як правило, виражаються в одиницях відносно повітря.

Принцип дії даного типу датчика полягає в дифузії суміші повітря та конкретної легкозаймистої сполуки через пористий агломерат до пористої сенсорної поверхні. Пористий елемент містить мініатюрну котушку з платинового дроту. Електричний струм проходить через котушку з платинового дроту і нагріває пелістор до декількох сотень градусів за Цельсієм. Реакція на каталітичній поверхні вивільняє тепло, що підвищує температуру платинової котушки, викликаючи збільшення її опору. Найчастіше пелістор виконується у вигляді одного плеча моста Вінстона, вихід якого – кінцевий сигнал. При зміні температури вихідний сигнал мосту пропорційний теплоті реакції. Підвищення температури є мірою концентрації вогнебезпечної газової речовини [17]. Схематично конструкція пелістора зображена на рисунку 2.6.

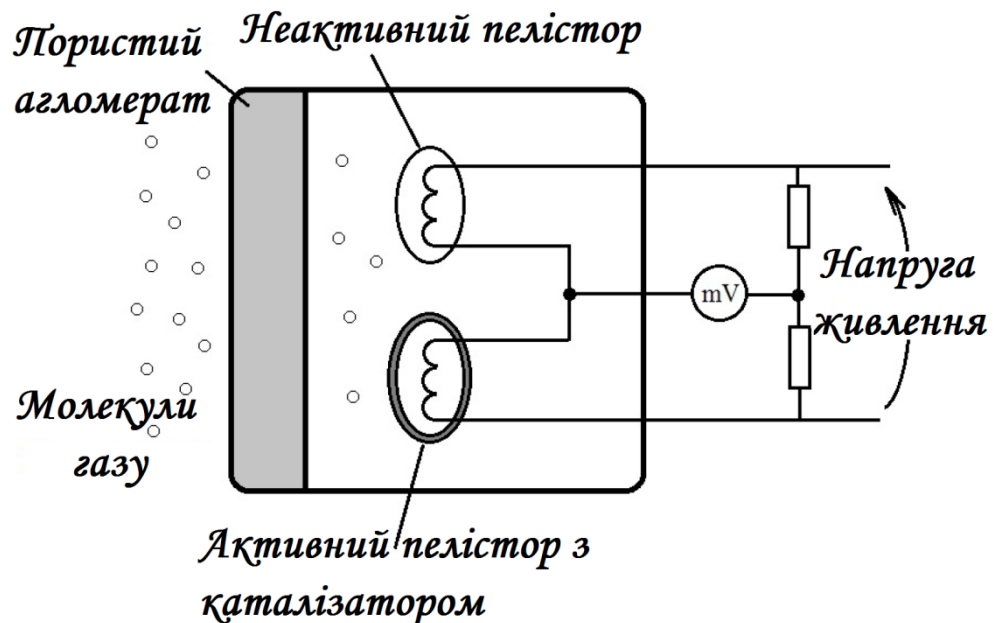


Рисунок 2.6 – Схема сенсора пелісторного типу

2.5.5 Датчик фотоіонізації

Принцип дії датчиків фотоіонізації (ФІД) полягає в іонізації (розпад у заряджені частинки) нейтральних молекул хімічних сполук. Коли дифундовані молекули ЛОС потрапляють до області впливу ультрафіолетової лампи, вони іонізуються фотонами. Після цього утворені іони спрямовуються двома поляризованими електродами. Іони рухаються вздовж електродів у електричному полі, створеному електрометром. Таким чином створюється потік струму, який потім конвертується у сигнал напруги. Цей сигнал пропорційний концентрації сполук, що піддаються іонізації. Фотоіонізаційні сенсори використовують безелектродні ультрафіолетові лампи (довжина хвилі 10-400 нм). Робота лампи полягає в збудженні наповнювального газу (найчастіше криптону, ксенона, радону) шляхом впливу зовнішнього електромагнітного поля. Цей тип датчика найчастіше застосовують для вимірювання загальної концентрації летючих органічних сполук [18]. Схематичне зображення сенсора фотоіонізації представлено на рисунку 2.7.

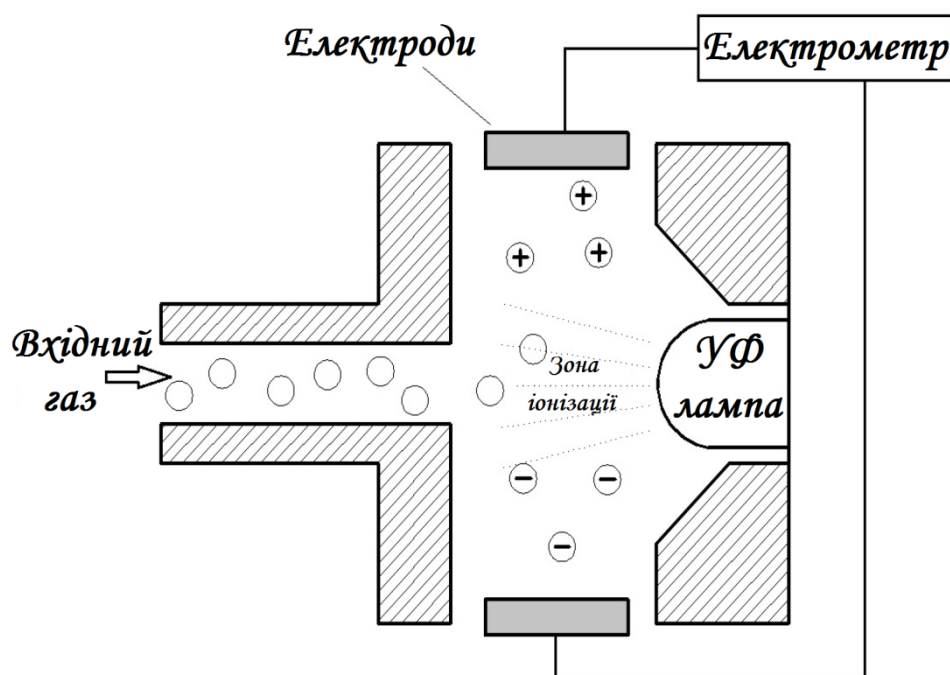


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення фотоіонізаційного сенсора

2.5.6 Інші види датчиків

У таблиці 2.1 представлені області використання датчиків для вимірювання ЛОС, розглянутих вище.

Таблиця 2.1 – Основні області використання датчиків для вимірювання ЛОС

Тип сенсора	Використання	Сполуки
ОМН	<ul style="list-style-type: none"> • Моніторинг повітря у містах • Моніторинг на дорогах • Вимірювання промислових зон • Якість повітря в приміщенні • Модулі інтелектуального дому та Інтернету Речей • Медичне обладнання • Виявлення пожеж • Контроль вентиляції • Очищувачі повітря 	Спирти, альдегіди, аліфатичні вуглеводні, аміни, ароматичні вуглеводні, оксиди вуглецю, CH_4 , кетони, органічні кислоти.
ФІД	<ul style="list-style-type: none"> • Моніторинг промисловості та безпеки • Замкнуті простори • Забруднення ґрунту • Виявлення витоків низької концентрації • Моніторинг викидів 	ЛОС з відповідним потенціалом іонізації (ізобутилен, ароматичні вуглеводні)
НДІЧ	<ul style="list-style-type: none"> • Якість повітря в приміщенні • Контроль процесу спалювання • Виробництво біогазу 	ЛОС, що поглинають інфрачервоне випромінювання (особливо

		метан)
ЕХ	<ul style="list-style-type: none"> • Аналізатор дихання • Охорона навколишнього середовища • Виявлення сполук у природному газі • Міський та промисловий моніторинг • Мобільний моніторинг 	Етанол, формальдегіди, меркаптани
Пелістор	<ul style="list-style-type: none"> • Детектори витоків водню та горючого газу • Детектори для паливних елементів • Моніторинг у вибухонебезпечній атмосфері 	Найбільш горючі гази та пари (ізобутан, пропан, метан)

Відомі й інші види датчиків для виявлення ЛОС у зовнішньому повітрі та приміщенні. Вони включають наступні типи датчиків: хеморезистори (провідні полімери), на поверхневих акустичних хвилях, оптичні, кварцові мікроваги, польові транзистори, гібридні наноструктури. У Таблиці 2.2 представлені переваги та недоліки цих датчиків разом із інформацією про групи ЛОС, на які вони реагують.

Таблиця 2.2 – Інші хімічні сенсори для детектування ЛОС

Тип сенсора	Вимірювання	Переваги/Недоліки	ЛОС
Хеморезистори (провідні полімери)	провідність	+ низька робоча температура + малі розміри + низьке енергоспоживання	ацетон, ацетонітрил, бензол, бутиламін, циклогексан,

		<ul style="list-style-type: none"> + дешевизна + чутливість залежить від типу покриття - чутливість до температури та вологості - базовий дрейф (через нестабільність полімеру) - короткий термін служби 	<p>етанол, гексан, ізопропанол, метанол, метилен хлорид, толуол, ксилоли [19]</p>
Хеморезистори (графен, вуглецеві нанотрубки)	провідність	<ul style="list-style-type: none"> + низька межа виявлення + час відгуку + хороша чутливість - складний процес виготовлення - відтворюваність 	<p>ацетон, бензол, хлороформ, етанол, гексан, ізопропанол, метанол, пропанол, толуол, м-ксилол [20]</p>
Гібридні наноструктури	в залежності від типу сенсора	<ul style="list-style-type: none"> + низька межа виявлення + висока селективність - складний процес виготовлення - відтворюваність 	<p>хлорометан, хлороформ, етанол, етилацетат, метанол, октан, толуол [21]</p>
На поверхневих акустичних хвилях	частота	<ul style="list-style-type: none"> + малі розміри + низьке енергоспоживання + хороша чутливість до різних хімікатів + низька межа виявлення - чутливість до вологи - великі шуми - складна система обробки сигналів 	<p>етанол, октан, толуол [22]</p>

Оптичний	зміни параметрів світла	<ul style="list-style-type: none"> + портативний та простий у використанні + можливість візуального детектування + час відгуку - чутливість до вологи - дуже складна електроніка - короткий термін служби 	бензол, бутан, хлоробензол, хлороформ, дихлорметан, етанол, етилацетат, формальдегід, гексан, ізопропанол, метан, метанол, пропан, толуол, ксилол [23]
Кварцові мікроваги	зміни в масі	<ul style="list-style-type: none"> + низька межа виявлення + висока чутливість + висока селективність + час відгуку - погана вибірковість сигналу з шумів - складна система обробки сигналів 	ацетон, ацетонітрил, етанол, 3-метил-1-бутанол, 1-октанол, толуол, p-ксилол [24]
На польовому транзисторі	зміна порогової напруги	<ul style="list-style-type: none"> + низька вартість + малі розміри + відтворюваність - час відгуку - базовий дрейф - висока робоча температура - контроль навколишнього середовища 	бензол, бутиламін, етанол, формальдегід, гексан, гексанол, гексиламін, нафтаген, триметиламін [25]
МЕМС	в залежності від типу	<ul style="list-style-type: none"> + малі розміри + інтеграція на чипі 	діетиламін, етанол, ізопропанол, етан,

	сенсора	+ відтворюваність - складний процес виготовлення - поверхневі сили можуть домінувати над іншими силами в системі - потребує контрольованого робочого середовища (без пилу)	метанол, пропан, пентан, триметиламін [26]
--	---------	---	--

Розробляються нові рішення, щоб зробити сенсорну техніку кращою та повністю задовольнити потреби клієнтів. Варто також згадати сенсорні матриці, які ще називають електронними носами, що складаються з різних типів хімічних датчиків. Найчастіше в матрицях використовують напівпровідникові, електрохімічні та фотоіонізаційні датчики. Електронні носи вже застосовуються у багатьох сферах людської діяльності, включаючи безпеку, забруднення навколишнього середовища, медицину, охорону праці, харчову промисловість, хімічну промисловість.

Пошук нових шляхів вдосконалення параметрів також ведуться в галузях електрохімічних та напівпровідникових сенсорів. Для напівпровідникових сенсорів із твердим електролітом пропонується модифікувати шар рецептора за допомогою відповідного легування та додавання каталізаторів. Датчики з шаром органічного провідного полімеру працюють так само, як і напівпровідникові датчики, зміна опору є сигналом для обох типів датчиків. За структурою можна виділити два типи таких датчиків: з композитним полімерним шаром (наприклад, з поліпіролом, графітом, розчиненими у полімерній матриці, що виступає в якості ізолятора), і з шаром полімерів з власною провідністю (наприклад, з поліаніліном, політіофеном, поліацетиленом, полі(фенілвініленом), полі(тієніленвініленом)). Датчики

першого типу (за допомогою композитного шару), на відміну від датчиків типу оксид металу-напівпровідник, можуть працювати при дуже високій вологості і виявляти багато газових речовин у дуже широкому діапазоні концентрацій. Датчики другого типу (з шаром полімерів з власною провідністю) можуть бути леговані (тип n і тип p) способом, аналогічним до напівпровідників. Тип допінгу призводить до збільшення кількості носіїв заряду і зміни структури ланцюга полімеру. Обидва процеси викликають підвищену рухливість дірок або електронів в полімері залежно від типу застосовуваного легування, що значно сприяє підвищенню чутливості датчика. Датчики із шаром полімеру з власною провідністю мають широкий вибір придатних провідних полімерів та можливість їх легування з метою отримання потрібних характеристик.

Традиційно внутрішній електроліт в електрохімічних сенсорах заміщають іонними рідинами, основною перевагою яких є можливість модифікувати їх фізико-хімічні властивості шляхом вибору відповідних катіонів та аніонів. Ця модифікація забезпечує розширення діапазону електрохімічної довговічності, відносно високу електропровідність та можливості вимірювати леткі органічні сполуки, що було б неможливо або істотно обмежено у випадку використання водних електролітів. Іонні рідини знайшли застосування також в датчиках на основі провідних полімерів та оптичних датчиках. У сенсорах на основі провідних полімерів функція іонних рідин полягає у покращенні електропровідності полімерної матриці та забезпеченні високої селективності. Вибір потрібної іонної рідини забезпечує підвищену чутливість завдяки досить високому коефіцієнту розподілу на межі газ/полімер. Чутливість оптичних датчиків залежить від флуоресцентного барвника (або їх суміші) та полімерної матриці, в якій він розчинений. Такі параметри матриці, як полярність, гідрофобність і пористість мають значний вплив на значення сигналу датчика. Іонні рідини в оптичних сенсорах впливають на зміну фізико-хімічних властивостей полімерної матриці, в основному за рахунок полярності і сорбційних властивостей.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для вимірювань було виготовлено деякі зразки сенсорів на пористому кремнії. Вони спочатку змочувались у розчині срібла:



1 серія змочувалась в розчині срібла 5 с, а потім травилась 30, 40 та 50 хв.

2 серія змочувалась в розчині срібла 10 с, а потім травилась 30, 40 та 50 хв.

Після цього виміряли вольт-амперні характеристики (ВАХ) отриманих зразків(рис. 3.1).

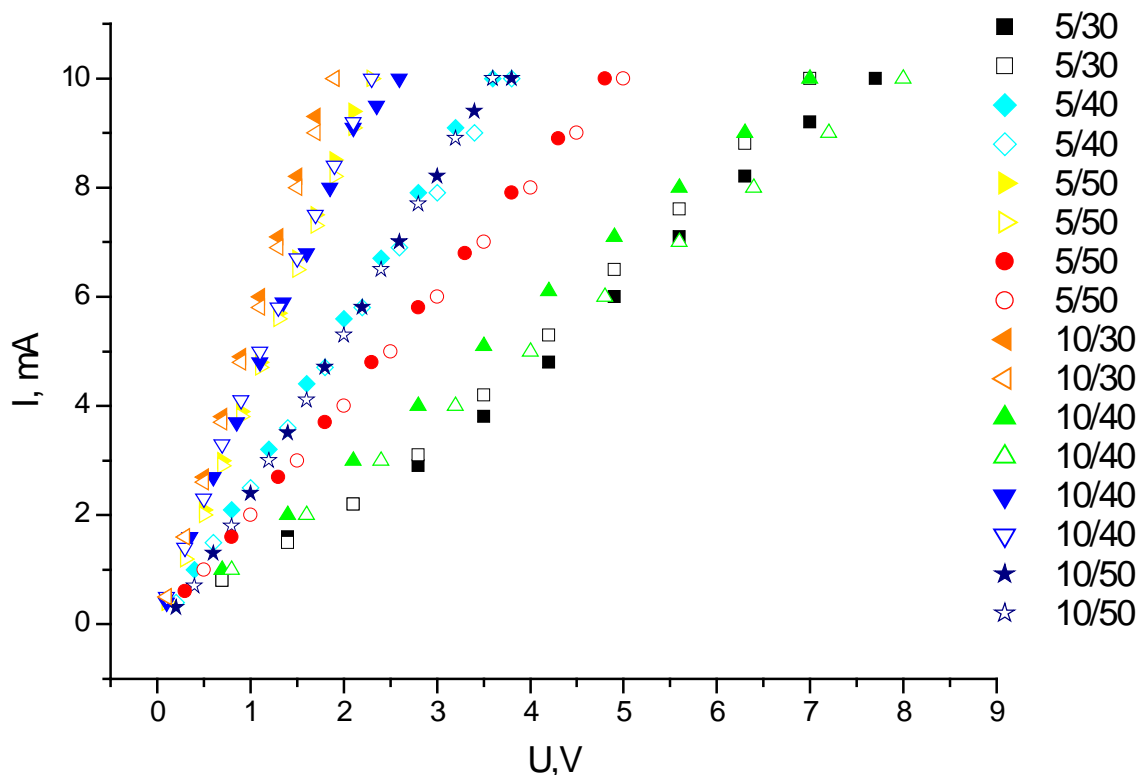


Рисунок 3.1 – Графік залежності струму від напруги зразків з різною морфологією поверхні

Як видно з графіку найбільший розкид значень напруги мають зразки: 5-30, 5-50 та 10-40. Вони були вибрані для подальших вимірювань. Також до них було додано зразок 10-30, що утворився з переходом.

3.1 Методика вимірювань

Вибрані зразки сенсорів вимірювались за наступною методикою.

У колбу об'ємом в $V_{\text{кол}} = 610$ мл додавалась капля речовини, токсичні пари якої будуть вимірюватись. Капля має діаметр $d = 0,01\text{м}$. Після цього до колби поміщався зразок сенсору та вона щільно закупорювалась кришкою, залишаючи доступ лише до контактів. Під час експерименту на досліджуваний зразок подається напруга за допомогою джерела живлення постійного струму. За допомогою приладу для вимірювання струму ми фіксуємо зміну струму у часі. Для цього одразу після закупорювання колби кришкою вмикаємо секундомір та знімаємо показання приладу для вимірювання струму кожну хвилину, поки значення струму не вийде на так звану «поличку».

По закінченню вимірювання кожного зразка колба сушиться на плиті під витяжкою. Після цього експеримент повторюється знову.

Спочатку були зняті характеристики зразків сенсорів до кожної з токсичних речовин упродовж 10 – 15 хв. Цей експеримент мав за мету визначити селективність сенсорів. У наступному експерименті знімалися значення зміни струму обраного зразку сенсора відносно однієї з чотирьох ЛОС, поки капля майже повністю не випарується або не буде видно, що значення вийшло на «поличку».

3.2 Визначення селективності сенсорів

В результаті експерименту було отримано залежності струму вибраних зразків від часу для таких речовин: бензол, бензин «Калоша», толуол, ксилол (рис. 3.2 – 3.5).

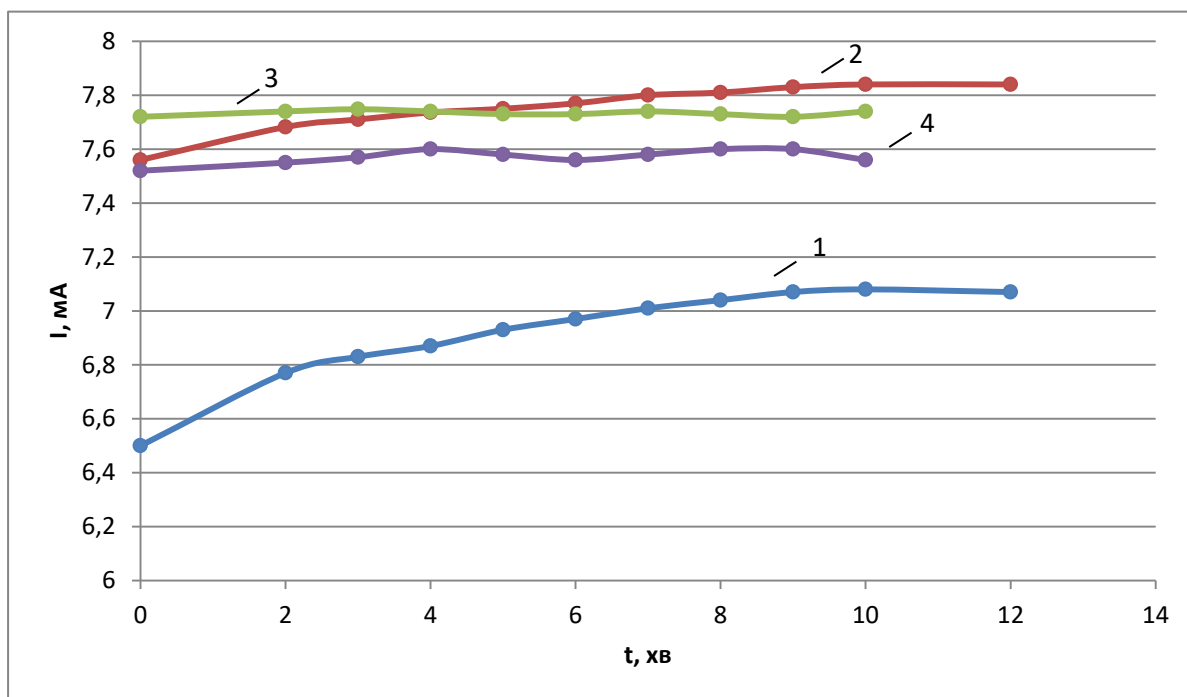


Рисунок 3.2 – Графік залежності струму від часу зразка 10-30 для різних токсичних випаровувань:

1 – Бензол

2 – Бензин «Калоша»

3 – Толуол

4 – Ксилол

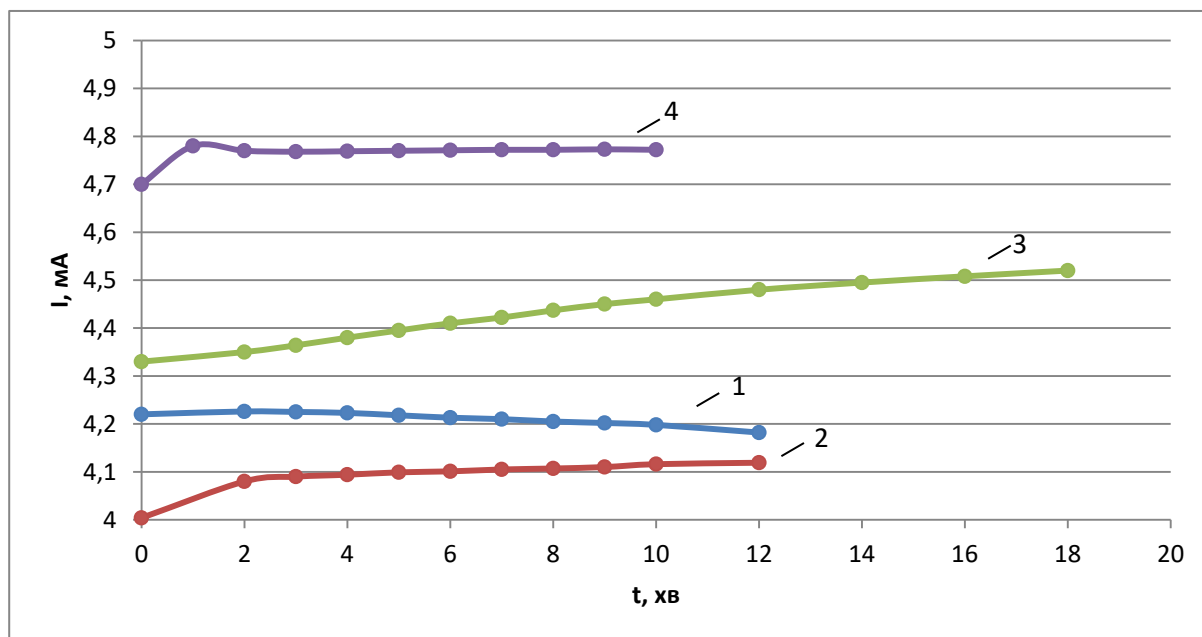


Рисунок 3.3 – Графік залежності струму від часу зразка 10-40 для різних токсичних випаровувань:

1 – Бензол

2 – Бензин «Калоша»

3 – Толуол

4 – Ксилол

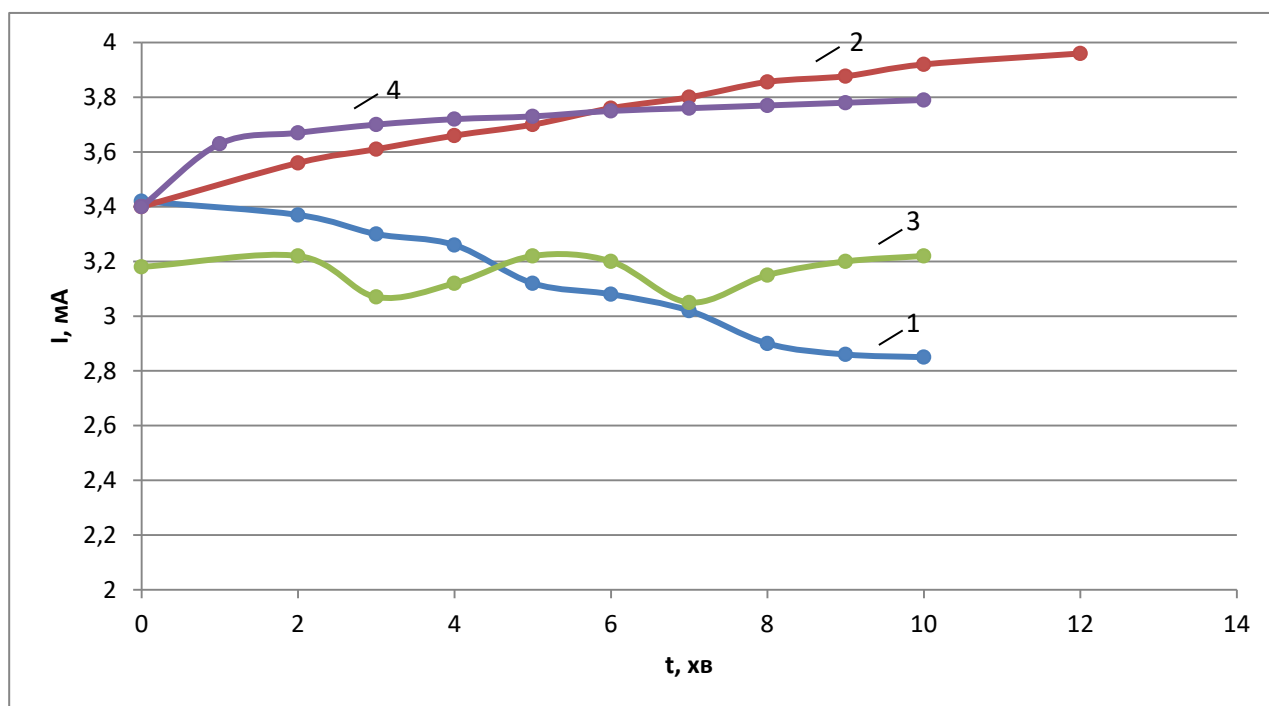


Рисунок 3.4 – Графік залежності струму від часу зразка 5-30 для різних токсичних випаровувань:

1 – Бензол

2 – Бензин «Калоша»

3 – Толуол

4 – Ксилол

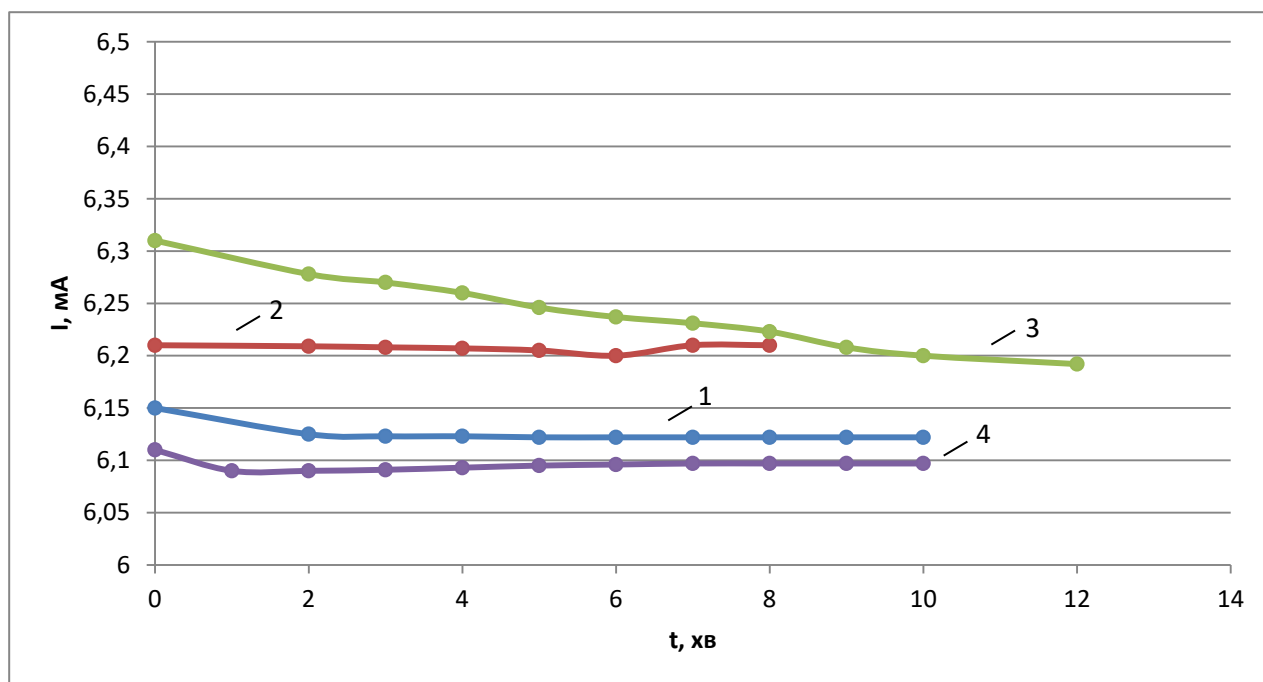


Рисунок 3.5 – Графік залежності струму від часу зразка 5-50 для різних токсичних випаровувань:

1 – Бензол

2 – Бензин «Калоша»

3 – Толуол

4 – Ксилол

Як видно з залежностей зразок 10-30 реагує на бензол та бензин «Калоша». Зразок 10-40 виявився чутливим лише до толуолу. Зразок 5-30 чутливий одразу до трьох ЛОС: бензолу, ксилолу та бензину «Калоша». Зразок 5-50 виявився чутливим лише до толуолу.

3.3 Характеристики сенсорів

Визначивши селективність зразків сенсорів, були проведені вимірювання певних зразків сенсорів відносно однієї з чотирьох ЛОС.

Зразок 10-30 вимірювався відносно бензолу.

Зразок 10-40 – відносно толуолу.

Зразок 5-30 – відносно бензину «Калоша» та ксилолу (окремо).

У таблиці 3.1 представлені результати вимірювань.

Таблиця 3.1 – Залежності струму від часу зразків сенсорів відносно певної ЛОС

Зразок 10-30 Бензол		Зразок 10-40 Толуол		Зразок 5-30			
				Бензин «Калоша»		Ксилол	
I, мА	t, хв	I, мА	t, хв	I, мА	t, хв	I, мА	t, хв
9,1	0	4,33	0	3,6	0	3,6	0
9,13	1	4,34	1	3,69	1	3,63	1
9,14	2	4,35	2	3,73	2	3,67	2
9,16	3	4,37	3	3,76	3	3,7	3
9,17	4	4,41	4	3,777	4	3,72	4
9,18	5	4,43	5	3,796	5	3,737	5
9,16	6	4,443	6	3,809	6	3,752	6
9,14	7	4,451	7	3,822	7	3,765	7
9,13	8	4,46	8	3,836	8	3,778	8
9,1	9	4,47	9	3,85	9	3,785	9
9,08	10	4,477	10	3,863	10	3,792	10
9,07	11	4,483	11	3,87	11	3,802	11
9,07	12	4,488	12	3,88	12	3,81	12

9,06	13	4,493	13	3,89	13	3,82	13
9,04	14	4,496	14	3,895	14	3,82	14
9,02	15	4,499	15	3,9	15	3,82	15
9,015	16	4,501	16	3,905	16	3,82	16
9	17	4,503	17	3,909	17		
8,995	18	4,505	18	3,913	18		
8,995	19	4,506	19	3,916	19		
8,975	20	4,508	20	3,918	20		
8,955	21	4,51	21				
8,96	22	4,512	22				
8,94	23	4,513	23				
8,93	24						
8,925	25						
8,92	26						
8,905	27						
8,915	28						
8,915	29						
8,91	30						
8,907	31						
8,905	32						

Знаючи швидкості випаровування токсичних речовин, можна знайти їх концентрації у певні моменти часу.

Відомо коефіцієнти випаровування відносно ацетона:

- Бензол – 1,4.
- Бензин «Калоша» – 1,7.
- Толуол – 2,9.
- Ксилол – 6,5.

Якщо інтенсивність випаровування ацетона $W = 2,33 \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с, то можна визначити інтенсивності випаровування кожної токсичної речовини, помноживши це значення на відповідний коефіцієнт.

Швидкість випаровування визначається наступною формулою:

$$u = W_{\text{т.р.}} \cdot S, \quad (4)$$

де $W_{\text{т.р.}}$ – інтенсивність випаровування певної токсичної речовини, S – площа поверхні, з якої випаровується речовина.

Поверхня (капля) має вигляд круга, тому її площа визначається наступною формулою:

$$S = \pi r^2 = \frac{\pi d^2}{4}, \quad (5)$$

де π – 3,14, r – радіус круга, d – діаметр круга.

Концентрація речовини знаходиться за формулою:

$$C = \frac{m}{V}, \quad (6)$$

де V – об'єм колби.

Масу знайдемо з наступної формули:

$$W_{\text{т.р.}} = \frac{m}{S \cdot t}, \quad (7)$$

$$m = u \cdot t, \quad (8)$$

Підставимо (8) в (6) та отримаємо формулу для розрахунку концентрації у певні моменти часу:

$$C = \frac{u \cdot t}{V}, \quad (9)$$

На рис. 3.6 – 3.9 зображено залежності струму зразків сенсорів від концентрації парів ЛОС.

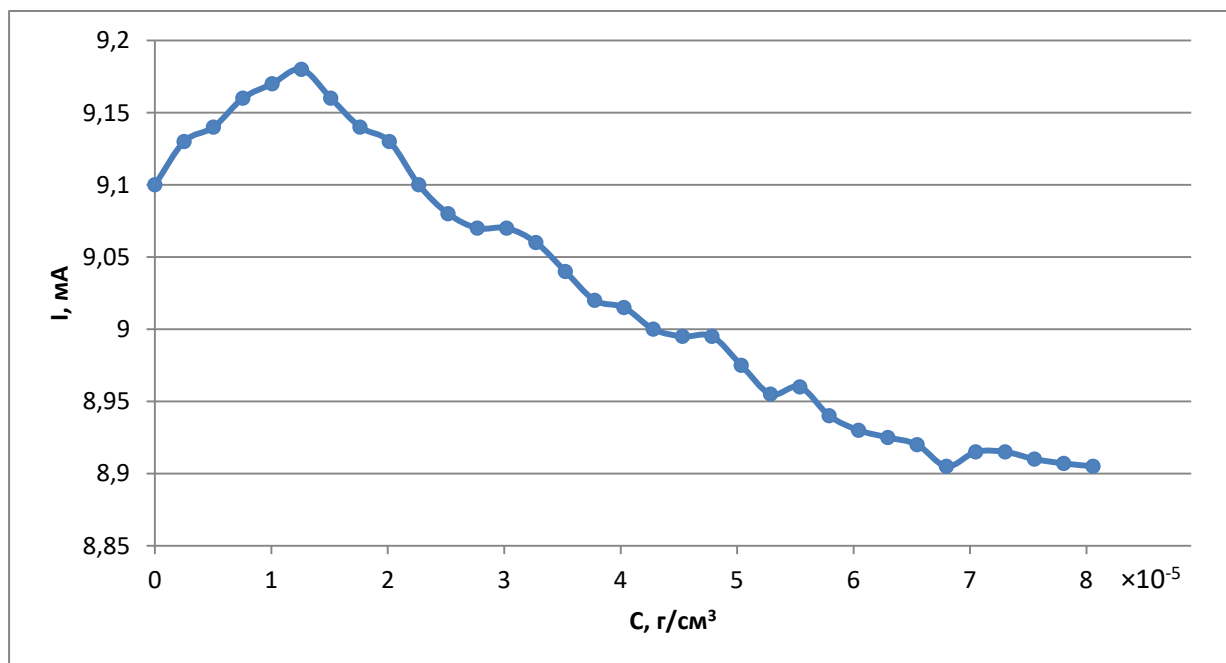


Рисунок 3.6 – Графік залежності струму від концентрації парів бензолу зразка 10-30

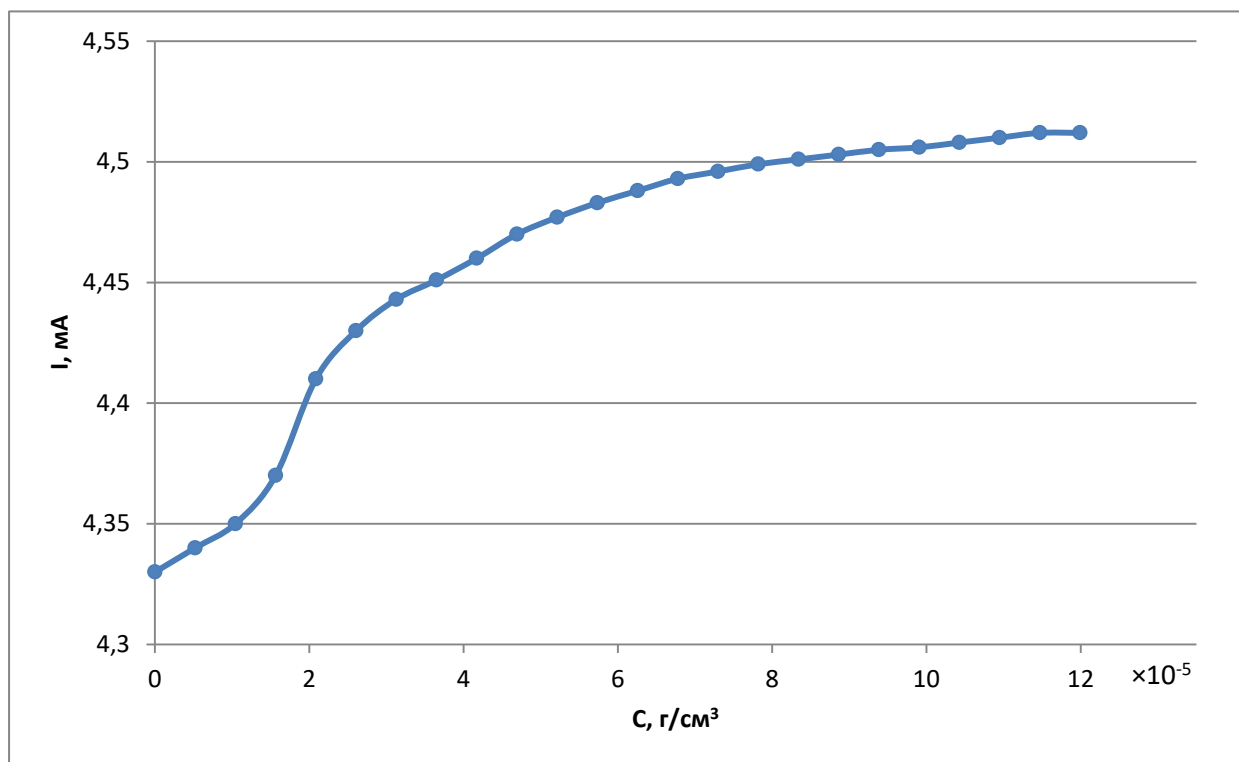


Рисунок 3.7 – Графік залежності струму від концентрації парів толуолу зразка 10-40

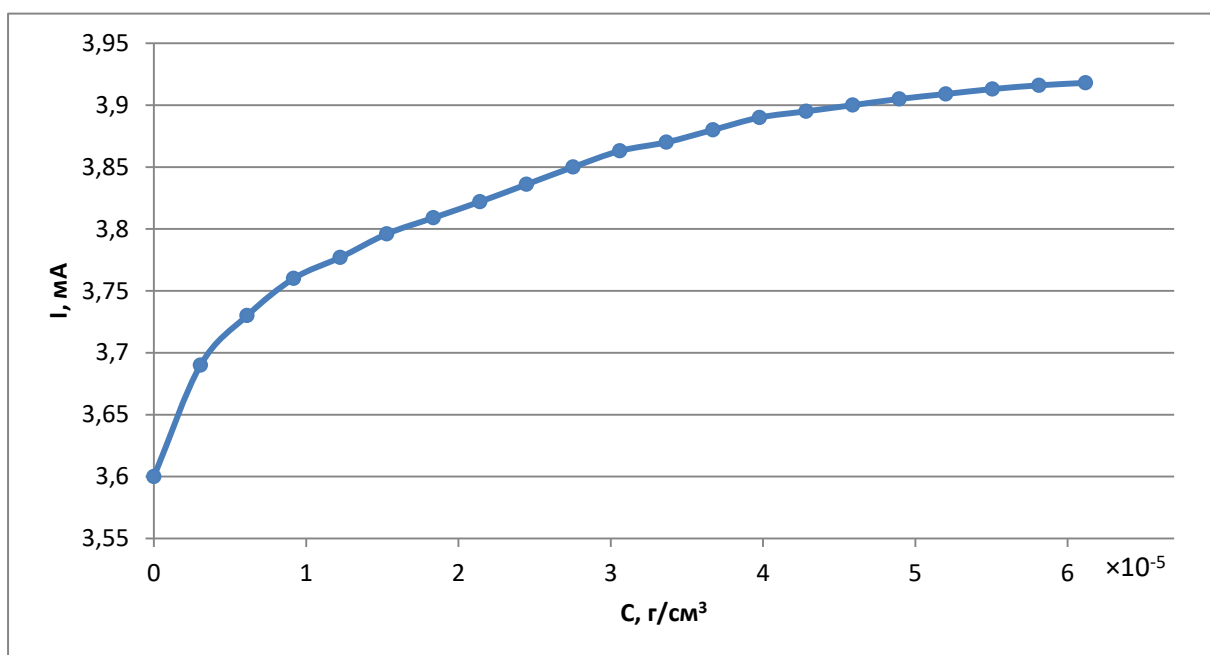


Рисунок 3.8 – Графік залежності струму від концентрації парів бензину
«Калоша» зразка 5-30

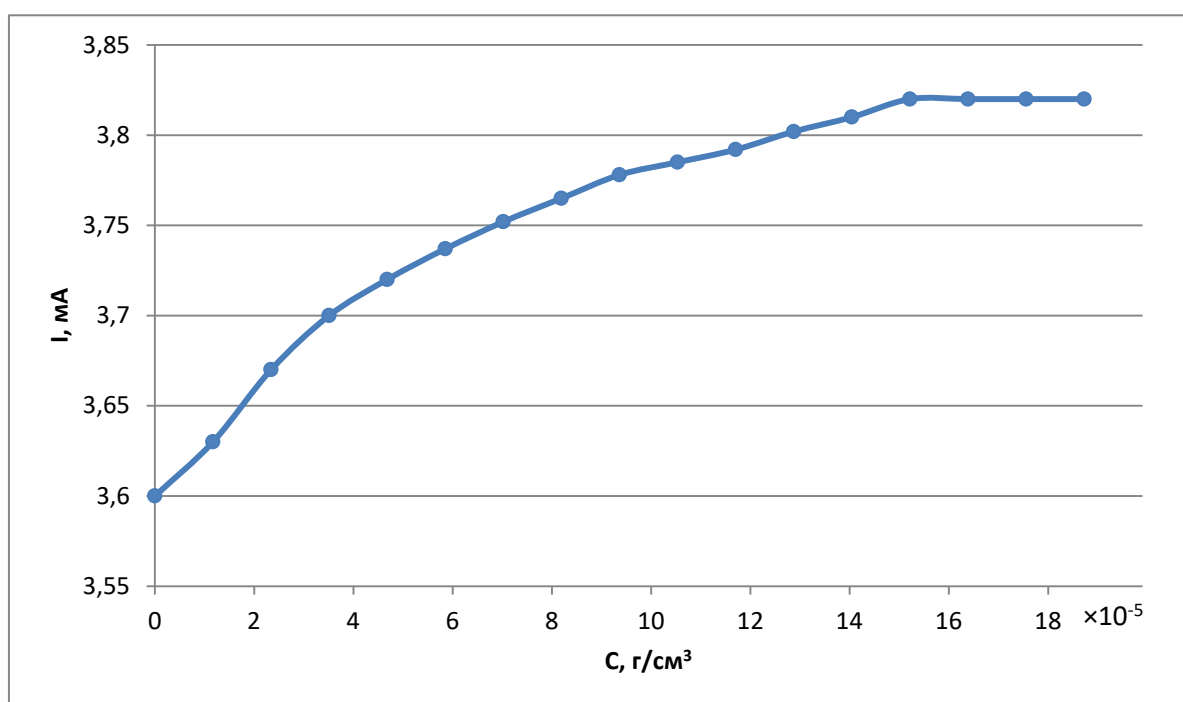


Рисунок 3.9 – Графік залежності струму від концентрації парів ксилолу зразка
5-30

З наведених залежностей можна розрахувати чутливість вимірювань зразків сенсорів за наступною формулою:

$$\frac{\Delta I}{\Delta C}, \quad (10)$$

Отже, чутливість зразка 10-30 до бензолу – $0,01 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, чутливість зразка 10-40 до толуолу – $0,008 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, чутливість зразка 5-30 до бензину «Калоша» – $0,012 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, чутливість зразка 5-30 до ксилолу – $0,014 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

3.5 Морфологія зразків

За допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) вивчалась морфологія зразків з нанотвореннями Ag (рис. 3.10 – 3.13).

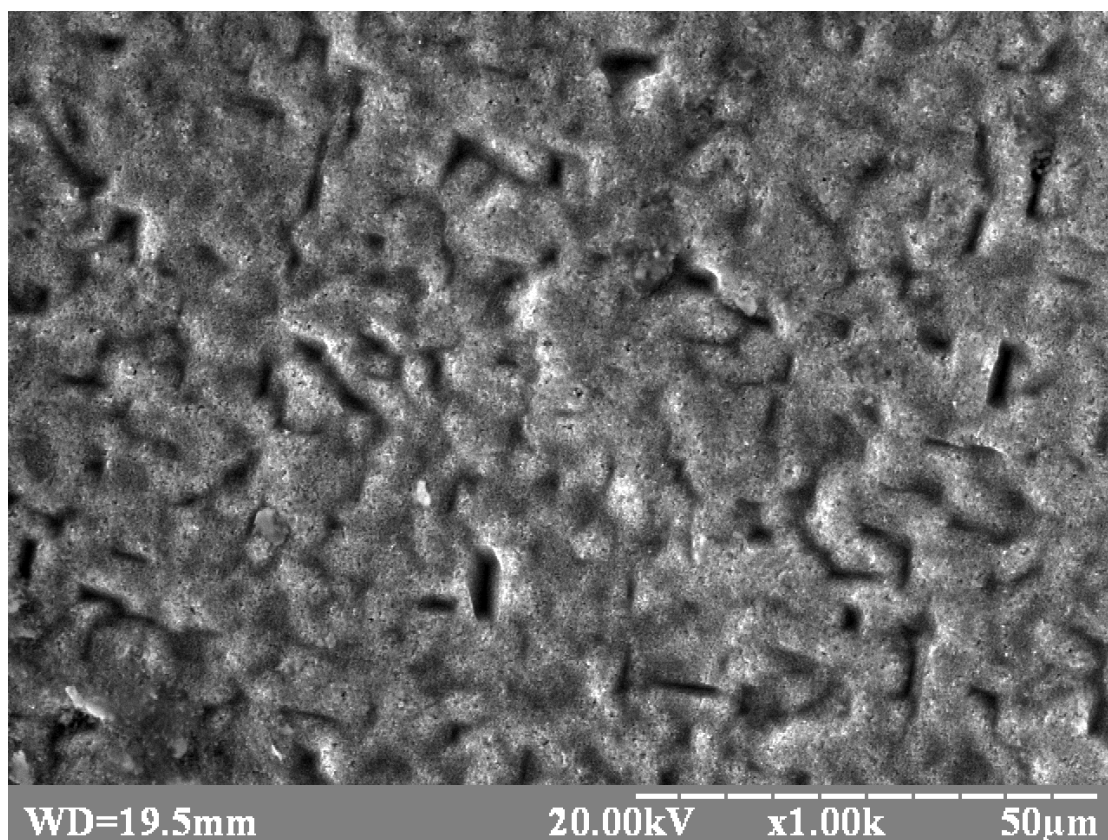


Рисунок 3.10 – РЕМ-зображення морфології поверхні зразка 5-30

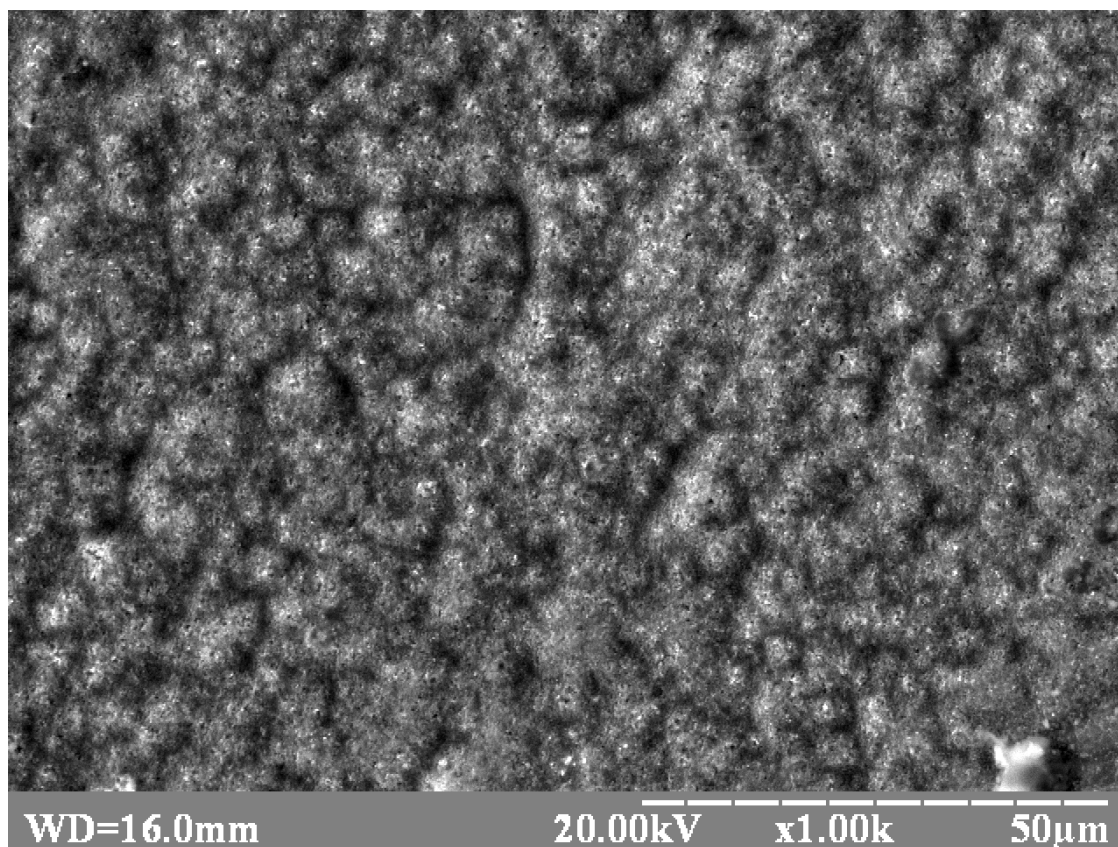


Рисунок 3.11 – РЕМ-зображення морфології поверхні зразка 5-50

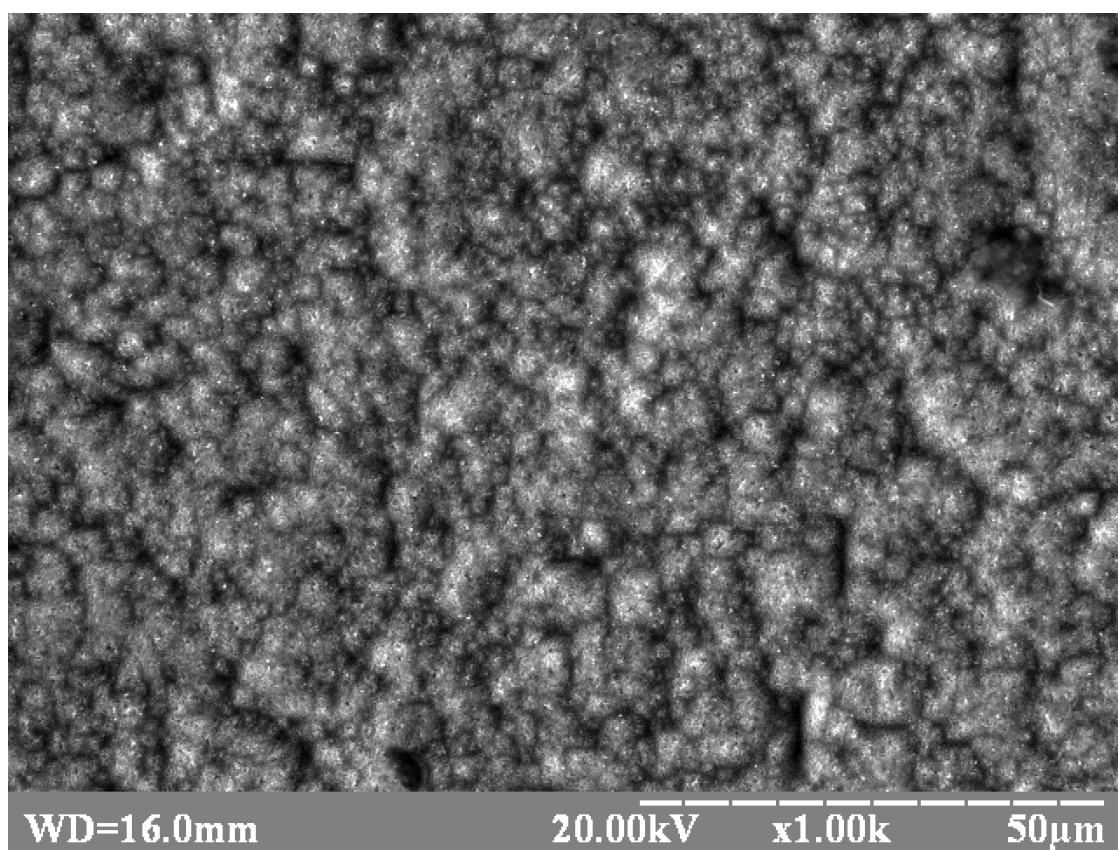


Рисунок 3.12 – РЕМ-зображення морфології поверхні зразка 10-30

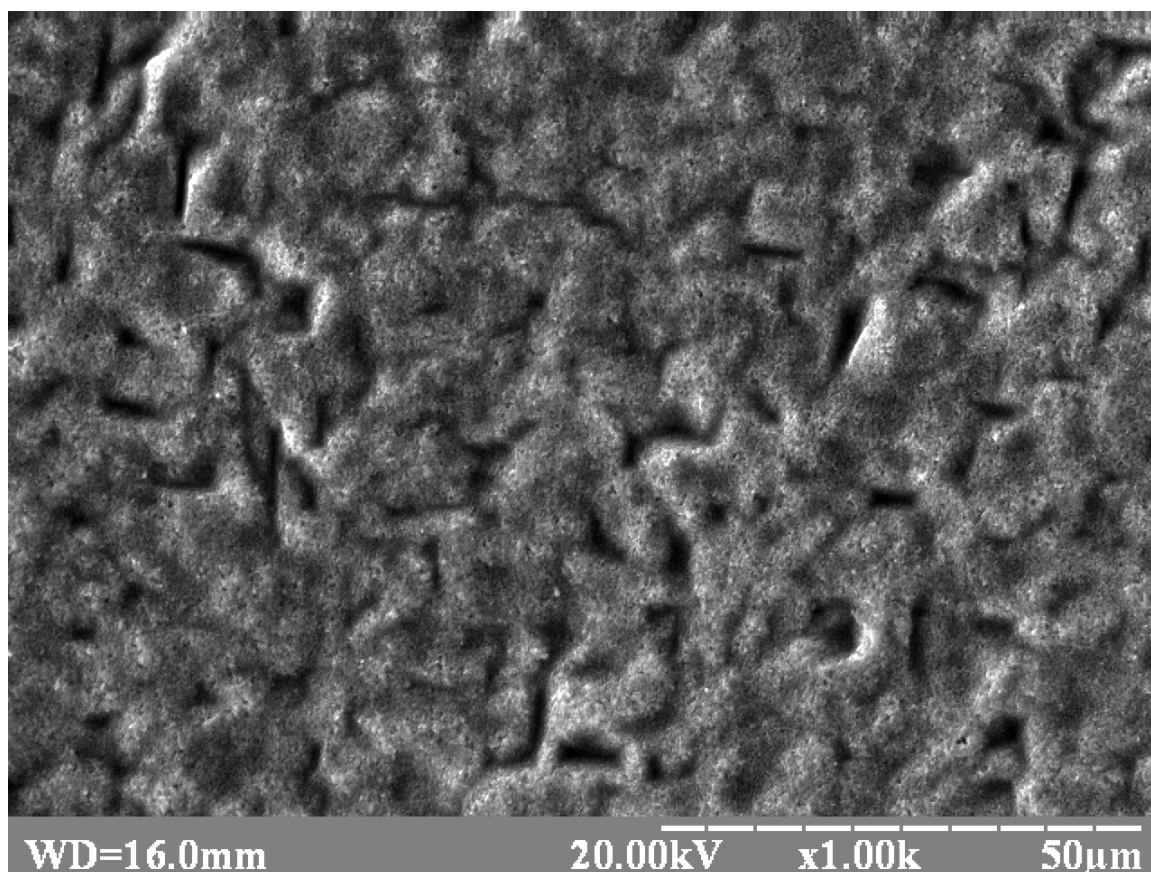


Рисунок 3.13 – РЕМ-зображення морфології поверхні зразка 10-40

Як видно з РЕМ-зображень морфології поверхні зразків, зі збільшенням часу травлення збільшується пористість. Зразок 5-30, що витравлювався протягом 30 хв, має численні нанопори, які розділені вузькими макропорами (рис 3.10). Зі збільшенням часу травлення до 50 хв кількість нанопор суттєво зростає та збільшується розгалуженість мікропор (рис. 3.11).

Цікаво, що зі збільшенням часу змочування зразків у розчині срібла до 10с, спостерігається ще більша кількість нанопор, а макропори стають ширшими (рис. 3.12).

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

4.1 Опис ідеї проекту

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Дешевий, малогабаритний сенсор ЛОС з селективністю до певних сполук в залежності від потреб замовника	Вимірювання ЛОС у приміщенні	Можливість детектування конкретних токсичних сполук

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/ п	Техніко-економічні характеристики ідеї	Потенційні товари				weak, neutral, strength		
		Мій проект	Yourmestudio LGZP07 MP901	WINSEN GM-502B	SENSIRION SGP30			
						W	N	S
1.	Ціна	2 дол.	3 дол.	4,5 дол.	6,5 дол.			+
2.	Розміри	5×5×2мм	10×10×8мм	5×5×1,5мм	2,45×2,45×0,9мм		+	
3.	Можливість детектування конкретної сполуки	В залежності від потреб замовника	Комплексний аналіз	Комплексний аналіз	Комплексний аналіз			+
4.	Тип сенсору	Хеморезис	ОМН	МЕМС	МЕМС			+

		тор						
5.	Технологічність	Варіація властивостей в залежності від технології	Напрацьована технологія	Напрацьована технологія	Напрацьована технологія		+	

4.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Селективний сенсор токсичних випаровувань	Травлення з використанням розчину срібла	Наявна	Так
2.		Травлення з використанням розчину паладію	Наявна	Ні
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: травлення з використанням розчину срібла				

4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	8
2.	Загальний обсяг продаж, грн / ум. од	1млн. ум. од
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або ринку), %	300

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Моніторинг якості повітря у приміщенні	Промисловість, де для виробництва застосовують ЛОС	Немає	Надійність, компактність, багаторазове використання, швидкодія

Таблиця 4.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренти	Існуючі великі компанії, продукції яких довіряють	Зосередити увагу на локальному ринку
2.	Ресурси	Потрібні компоненти, технічне обладнання та приміщення	Договори з постачальниками та оренда приміщення
3.	Персонал	Для налагодження масового виробництва потрібні кваліфіковані людські кадри	Налагодження відносин з навчальними закладами

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Попит	Розширюється виробництво, де застосовуються ЛОС, – зростає попит на датчики виявлення ЛОС	Налагодження відносин з підприємствами, лабораторіями для впровадження своєї продукції
2.	Ціна	Існуючі датчики провідних компаній достатньо дорогі	Налагодження відносин з малими підприємствами та фізичними особами підприємцями

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства
1. Тип конкуренції: чиста	Велика кількість компаній на ринку	Акцентувати увагу на спеціалізованість нашої продукції
2. За рівнем конкурентної боротьби: міжнародна	Розташування компаній та їх офісів по всьому світу	Зосередити увагу на локальному ринку та нав'язати конкурентну боротьбу
3. За галузевою ознакою: внутрішньогалузева	Компанії конкурують між собою в одній галузі та виробляють однакові за призначенням товари, що відрізняються тільки характеристиками	Покращувати технологію виробництва та бути конкурентними за рахунок виграшу у деяких характеристиках
4. Конкуренція за видами товарів: товарно-видова	Товари одного виду	Розробка унікального дизайну
5. За характером конкурентних переваг: цінова	Продаж продукції за цінами, нижчими ніж у конкурентів	Не завищувати ціну
6. За інтенсивністю: марочна	Існують великі компанії з добре відомою торговою маркою	Реклама унікальності товару

Таблиця 4.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	Yourmestudio, Winsen, Sensirion	Гнучкі ціни, розмір капіталовкладень, доступ до ресурсів	Значення розміру поставок для постачальників, концентрація постачальників	Розмір закупівель, прибутки, контроль якості	Ціна, лояльність споживачів
Висновки:	Інтенсивна конкурентна боротьба	Потенційним конкурентам потрібно запропонувати щось нове у властивостях сенсорів чи технології їх отримання, тому це дослідницькі лабораторії чи малий бізнес	Постачальники радше будуть працювати з тими, хто замовляє регулярно і в великій кількості	Клієнтам важливі якість, обслуговування продукту та його універсальність	Обмежень немає

На ринок можна входити, якщо зосередити увагу на локальному ринку та малому бізнесу та поступово розширюватись. Для конкурентоспроможності товар повинен бути спеціалізованим.

Таблиця 4.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування
1.	Ціна	Компаніям потрібно закупати багато датчиків в залежності від розмірів підприємств
2.	Надійність	Датчики можуть врятувати багато людських життів у випадку аварії
3.	Багаторазове використання	Датчик повинен спрацьовувати багато разів
4.	Можливість встановлення будь-де	Для своєчасного попередження про небезпеку датчики повинні встановлюватись у різноманітних місцях в залежності від потреб

Таблиця 4.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з моїм						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ціна	15		+					
2.	Надійність	15					+		
3.	Багаторазове використання	20			+				
4.	Можливість встановлення будь-де	18			+				

Таблиця 4.12 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: простота реалізації товару і, як наслідок, низька ціна	Слабкі сторони: розгортання масового виробництва
Можливості: розширюється виробництво, де застосовуються ЛОС, – зростає попит на датчики виявлення ЛОС, що веде до закупівлі більшої їх кількості	Загрози: при зростанні попиту на датчики їх будуть замовляти великими партіями

Таблиця 4.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Швидкий вихід на міжнародну арену, реклама продукції, інтенсивне розгортання масового виробництва	70%	3 роки
2.	Зосередження на локальному ринку, пошук партнерів у малому бізнесі та дослідницьких лабораторіях, реклама характеристик, що вирізняють товар з поміж конкурентів, особливий дизайн	100%	6 місяців

Обрана друга альтернатива.

4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів прийняти продукт	Орієнтований попит в межах цільової групи	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Науково- дослідні лабораторії	Готові	Низький	Низька	Просто
2.	Малий бізнес	Готові	Середній	Низька	Просто
3.	Великий бізнес	Готові	Високий	Висока	Складно
Обрано науково-дослідні лабораторії та малий бізнес					

Таблиця 4.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції	Базова стратегія розвитку
	2	Стратегія концентрованого маркетингу	Низькі виробничі, збутові і рекламні витрати; ретельне опрацювання конструкцій нових товарів	Стратегія спеціалізації, що спирається на лідерство по витратах

Таблиця 4.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
	Ні	Забирати існуючих	Так, в основному якісні характеристики	Стратегія заняття конкурентної ніші

Таблиця 4.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувані комплексну позицію власного проекту
	Низька ціна, висока надійність, обслуговування продукту	Стратегія спеціалізації, що спирається на лідерство по витратах	Ціна, обслуговування, співпраця з замовниками з можливістю обговорення характеристик	Спеціалізованість товару, гнучкість виробництва, довготривале співробітництво

4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
	Високочутливі не дорогі надійні сенсори ЛОС	Низька ціна, достатня надійність	Збільшення чутливості, варіація характеристик сенсора, висока надійність, компактність

Таблиця 4.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за задумом	Селективний сенсор токсичних випаровувань на пористому кремнії
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики
	1. Ціна – 2 дол. 2. Розмір – 5×5×2мм 3. Тип сенсору – хеморезистор 4. Чутливість – 8 – 15 мкА·см ³ /г
	Пакування: сенсор з платою
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія
	Після продажу: доставка, обслуговування
Товар буде захищено від копіювання за рахунок ноу-хау	

Таблиця 4.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари- замінники	Рівень цін на товари- аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар
	Немає	5 дол. – 100 дол.	1000 дол. і вище	1 дол. – 10 дол.

Таблиця 4.21 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення товару на сайті	Транспортування, зберігання, встановлення контакту, інформування	Канал нульового рівня	Безпосередньо через виробника

Таблиця 4.22 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання сенсору для вимірювання ЛОС зі встановленням його у будь-якому місці	Прямі канали комунікації, онлайн через месенджери	Ціна, співпраця з замовниками з можливістю обговорення характеристик товару	Виокремити вирізняльні з поміж конкурентів особливості товару	Представлення вигоди товару, надання особливої цінності товару через впізнаний дизайн, підкреслення переваг

4.6 Висновки з проведеного аналізу

Можливість ринкової комерціалізації проекту існує, так як з кожним роком попит на сенсори ЛОС тільки збільшується. На ринку вже існують добре відомі гравці, проте якщо зосереджуватись на локальному ринку та зважаючи на деякі риси конкурентоспроможності мого проекту, є перспективи впровадження. При впровадженні потрібно зосередити увагу на пошуку партнерів у малому бізнесі та дослідницьких лабораторіях, рекламні характеристик, що вирізняють товар з поміж конкурентів та особливому дизайні. Тому подальша імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання магістерської дисертації були отримані зразки сенсорів на пористому кремнії для вимірювання ЛОС у повітрі.

Датчики були виготовлені на пористому кремнії через його технологічність (можливість виготовляти деталі від одиниць до сотень мікрон) та дешевизну.

Через значні темпи розвитку промисловості постала проблема, пов'язана з забрудненням повітря. Летючі органічні сполуки можуть спричинити серйозні проблеми зі здоров'ям через те, що багато з них мають токсичні, канцерогенні, мутагенні чи нейротоксичні властивості. Найбільшою групою небезпечних сполук є вуглеводні, включаючи ароматичні: бензол, толуол та ксилоли. Саме тому в наш час розробка сенсорів для виявлення саме цих ЛОС у повітрі є актуальною.

Зразки пористого кремнію були модифіковані частинками срібла для значного покращення чутливості до ЛОС.

Виготовлені сенсори виявились не однаково чутливими до вибраних ароматичних сполук. Деякі селективні лише до однієї сполуки, в той час як інші – до двох та навіть трьох одночасно. Таке явище пов'язане з морфологією поверхні окремих зразків. В залежності від розмірів та виду пор зразки проявляли чутливість до певних ароматичних сполук.

Були розраховані коефіцієнти чутливості зразків. Так, чутливість зразка сенсору 10-30 до бензолу – $0,01 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, чутливість зразка сенсору 10-40 до толуолу – $0,008 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, чутливість зразка сенсору 5-30 до бензину «Калоша» – $0,012 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а чутливість цього ж зразка сенсору 5-30 до ксилолу – $0,014 \text{ мА} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

Зразок сенсору 5-30 має найбільшу чутливість через наявність широких макропор. Частинки срібла, що були додані для покращення чутливості, не проникають у глибину нанопор, а осідають на стінках макропор, тому можна зробити висновок, що найбільш чутливими будуть зразки, поверхня яких має розгалужені широкі макропори. Проте на прикладі зразка сенсору 10-40 видно, що збільшення числа частинок срібла не покращує чутливість. Частинки срібла осідають також на поверхні зразків пористого кремнію, і зі збільшенням часу травлення роль розгалужених макротріщин зменшується. Тому для отримання кращої чутливості зразків потрібно дотримуватись оптимального співвідношення між широкими розгалуженими макротріщинами та площею поверхні пористого кремнію.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pat. 45-38200 Japan. SnO₂ gas sensor / Taguchi. – 1962.
2. Butta N., Cinquegrani L., Migno E. et al. A family of tin-oxide-based sensors with improved selectivity to methane // Sensors and Actuators B. – 1992. – Vol. 6. – P. 253–256.
3. Zabiegala, B.; Partyka, M.; Zygmunt, B.; Namiesnik, J. Determination of volatile organic compounds in indoor air in the Gdansk area using permeation passive samplers. Indoor Built Environ. 2009, 18, 492–504.
4. Gebicki, J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. Trac Trends Anal. Chem. 2016, 77, 1–13.
5. Королев А. П., Шпякин А. Н., Шелохвостов В. П. Пористый кремний как материал датчиков наноразмерных объектов в различных средах // Университет им. В. И. Вернадского. Специальный выпуск (36). 2011.
6. Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, Part I. Solids. Journal of the American Chemical Society 1916, 38, 2221 – 2295.
7. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 1938, 60, 309 – 319.
8. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 57. №10. – P. 1046 – 1048.
9. Golovan L.A., Timoshenko V.Yu. Optical properties of porous-system-based nanocomposites // Physics – Uspekhi. 2007. V. 50. № 6. P. 595 – 612
10. Фотосенсибилювання генерація синглетного кисню в порошках і водних суспензіях нанокристалів кремнію / Ю.В. Рябчиков, І.А. Белогородов, М.Б. Гонгальський, Л.А. Осминкіна, В.Ю. Тимошенко // Фізика і техніка напівпровідників. 2011, том 45 вип. (№) 8. С. 1090 – 1092

11. Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния, методом фотолюминесценции / М.Б. Гонгальский, Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. 2010, вып. (№) 1. С. 92 – 94.
12. Porous silicon in drug delivery devices and materials / Anglin EJ, Cheng L, Freeman WR, Sailor MJ. // Journal Articles. 2008.
13. Gebicki, J.; Dymerski, T. Application of Chemical Sensors and Sensor Matrixes to Air Quality Evaluation. In The Quality of Air, 1st ed.; de la Guardia, M., Armenta, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; Volume 73, pp. 267 – 294.
14. Bontempelli, G.; Comisso, N.; Toniolo, R.; Schiavon, G. Electroanalytical sensors for nonconducting media based on electrodes supported on perfluorinated ion-exchange membranes. *Electroanalysis* 1997, 9, 433–443.
15. Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimanoe, K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catal. Surv. Asia* 2003, 7, 63–75.
16. Arshak, K.; Moore, E.; Lyons, G.M.; Harris, J.; Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sens. Rev.* 2004, 24, 181 – 198.
17. Wilson, A.D.; Baietto, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors* 2009, 9, 5099 – 5148.
18. Wilson, A.D. Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment. *Procedia Technol.* 2012, 1, 453 – 463.
19. English, J.T.; Bavana, A.D.; Freund, M.S. Biogenic amine vapour detection using poly (anilineboronic acid) films. *Sens. Actuator B Chem.* 2006, 115, 666 – 671.
20. Tasaltin, C.; Basarir, F. Preparation of flexible VOC sensor based on carbon nanotubes and gold nanoparticles. *Sens. Actuator B Chem.* 2014, 194, 173 – 179.

21. Sayago, I.; Fernandez, M.J.; Fontecha, J.L.; Horrilli, M.C.; Vera, C.; Obieta, I.; Bustero, I. Surface acoustic wave gas sensors based on polyisobutylene and carbon nanotube composites. *Sens. Actuator B Chem.* 2011, 156, 1 – 5.
22. Viespe, C.; Grigoriu, C. Surface acoustic wave sensors with carbon nanotubes and SiO₂/Si nanoparticles based nanocomposites for VOC detection. *Sens. Actuator B Chem.* 2010, 147, 43 – 47.
23. Wales, D.J.; Parker, R.M.; Quainoo, P.; Cooper, P.A.; Gates, J.C.; Grossel, M.C.; Smith, P.G.R. An integrated optical Bragg grating refractometer for volatile organic compound detection. *Sens. Actuator B Chem.* 2016, 282, 595 – 604.
24. Si, P.; Mortensen, J.; Komolov, A.; Denborg, J.; Møller, P.J. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. *Anal. Chim. Acta* 2007, 597, 223 – 230.
25. Andersson, M.; Bastuck, M.; Huotari, L.; Lloyd Spetz, A.; Lappalainen, J.; Schütze, A.; Puglisi, D. SiC-FET Sensors for Selective and Quantitative Detection of VOCs Down to Ppb Level. *Procedia Eng.* 2016, 168, 216 – 220.
26. Pandya, H.J.; Chandra, S.; Vyas, A.L. Integration of ZnO nanostructures with MEMS for ethanol sensor. *Sens. Actuator B Chem.* 2012, 161, 923 – 928.